

淡江大學化學工程與材料工程學系碩士班

碩士論文

指導教授：張 朝 欽 博士

壓克力高分子-奈米金奈米複合材料之製備及性質研究

**Preparation and Characterization of
Acrylic Polymer-Nanogold Nanocomposites**

研究生：陳 思 豪 撰

中華民國 95 年 6 月

致 謝

兩年的時間說長不長，說短不短，在許多人的指導以及幫助之下，我終於渡過了人生的另一個階段。首先，特別感謝指導老師張朝欽教授，在這兩年間給予我在專業領域上的磨練與建議。而張正良老師則是在做人處事的態度上，培養了我更為健全、積極的人格。

我是老師第一個學生，在家裡沒有學長可問的情況下，感謝誌民學長、廉斌學長、旭賢學長、逢璽學長、俊良學長、志剛學長、漢祥學長、作沛學長、淑惠學姊等，在這兩年間無私的對於儀器操作與實驗技巧的傳承。”在家加靠父母，出門靠朋友”兩年的時間，除了對專業領域有更進一步的理解，更重要的是能夠認識一群值得信賴、共享歡樂的朋友。感謝這些在人生中不斷鼓勵、陪伴我的偉力，雅菱，虹德，揚震、宗榮、岱岳、宇傑、瑋薇、威儒、良欽，沒有這些朋友們，我是無法走到這一步的。

最後感謝父母陳耀焜先生與丘台莉女士無私的為我付出，女友若玫、弟弟思宇默默的支持我，讓我在關鍵的時刻總是能沒有後顧之憂的努力。感謝所有在這段日子，給予我協處的人們。

論文名稱：

頁數：85

壓克力高分子-奈米金奈米複合材料之製備及性質研究

關鍵詞：奈米金、有機無機混成、壓克力高分子共聚物

校系(所)組別：淡江大學化學工程與材料工程學系 碩士班

畢業時間及提要別：94 學年度第 2 學期碩士學位論文提要

研究生：陳思豪

指導教授：張朝欽 教授

論文提要內容：

本研究著重於以壓克力高分子共聚物製備高分子-奈米金奈米複合材料的方法。研究中以自由基聚合法合成不同比例甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物與甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸鈉共聚物，並且以三乙基硼氫化鋰為還原劑於高分子溶液中還原金鹽。研究中證實即使丙烯酸鈉官能基位於共聚物高分子鏈上仍然兼具還原劑與保護劑的效果。

藉由以 FTIR 與 NMR 檢測分析共聚物高分子在製備的過程中，其重要官能基的變化情形。藉由 TEM 與粒徑分析儀觀察奈米金粒子的粒徑與分布情形。另外，將複合材料進行 TGA 與 DSC 等熱分析測試，以測得材料的熱裂解溫度與玻璃轉化溫度等熱性質。

含奈米金樣品的紫外光可見光吸收光譜的最大吸收位置則位於 520~570 nm 之間。另外，共聚物高分子在添加奈米金之後，其裂解溫度有下降的趨勢。

Title of Thesis:

Total pages:85

Preparation and Characterization of Acrylic Polymer-Nanogold Nanocomposites

Key word: gold nanoparticle, acrylic copolymer, organic-inorganic hybrid

Name of Institute: Department of Chemical and Material Engineering, Tamkang University

Graduate date: June, 2006

Degree conferred: Master

Name of student: Szu-Hao Chen
陳 思 豪

Advisor: Dr. Chao-Ching Chang
張 朝 欽

Abstract:

This work focuses on the synthesis method of polymer-nanogold nanocomposites which protected and stabilized by an acrylic copolymer. The radical chain polymerization was used to synthesize poly(MMA-*co*-AA) and poly(MMA-*co*-SA) copolymers, and reduced HAuCl_4 in the polymer solution by Super-Hydride in this study. This study also confirms that sodium acrylate group on the copolymer chain can reduced/stabilized gold to synthesize nanogolds.

Furthermore, FTIR and NMR were employed to investigated the evolution of chemical bonds between composite molecules during the copolymer polymerization. TEM and size-measurement were used to find out the size and distribution of Au nanoparticles. TGA and DSC were used to measure the degradation temperature and glass transition temperatures of the prepared copolymers and nanocomposites.

The λ_{max} of the prepared nanocomposites were at 520~570 nm observed by UV-Vis, hence confirms the successfully synthesis of the nanogold and nanocomposites. As the gold particles grow up or aggregation, a red shift of the absorption was observed. In addition, the degradation temperature of the prepared nanocomposites were decrease with the content of nanogold.

目錄

目錄-----	i
表目錄-----	iv
圖目錄-----	v
第一章、序論-----	1
1.1 奈米金的製備與應用-----	2
1.2 高分子-奈米金複合材料的製備與應用-----	6
第二章、文獻回顧-----	9
2.1 以高分子製備奈米金-----	9
2.2 壓克力高分子-奈米金複合材料-----	19
2.3 研究方向與研究方法-----	25
第三章、實驗部分-----	26
3.1 實驗藥品與儀器-----	26
3.2 實驗步驟與流程-----	29
3.2.1 丙烯酸鈉-奈米金與丙烯酸鈉-奈米金的製備-----	31
3.2.2 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物與甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸鈉 共聚物的製備-----	34
3.2.3 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物-奈米金的製備-----	37
3.2.4 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸鈉共聚物-奈米金的製備-----	39

3.3 實驗儀器-----	40
第四章、結果與討論-----	44
4.1 結構分析-----	44
4.1.1 元素分析-----	44
4.1.2 核磁共振光譜分析-----	46
4.1.3 FT-IR 光譜測試-----	47
4.1.4 共聚物分子量分析-----	51
4.2 粒徑分析-----	52
4.2.1 穿透式電子顯微鏡-----	52
4.2.2 粒徑分析-----	55
4.2.3 X 光繞射分析-----	59
4.3 光學性質-----	60
4.3.1 紫外光-可見光光譜分析-----	60
4.4 熱性質分析-----	65
4.4.1 微分掃描熱卡儀分析-----	65
4.4.2 熱重損失分析-----	68
第五章、總結-----	70
第六章、未來研究方向-----	72
參考文獻-----	73



表目錄

表 3-1	製備奈米金與共聚物列表-----	30
表 4-1	各樣本元素分析理論值計算結果-----	45
表 4-2	各樣本元素分析實驗值結果-----	45
表 4-3	所合成共聚物與奈米金主要官能基之特性吸收峰-----	48
表 4-4	壓克力高分子之分子量-----	51
表 4-5	粒徑分析結果-----	56
表 4-6	X 光繞射之數據分析-----	59
表 4-7	製備之奈米金 UV-vis.吸收光譜之最大吸收位置-----	62
表 4-8	製備之共聚物及高分子包覆奈米金之熱分析數據-----	67

圖目錄

圖 1-1	以硫醇基丙酸鹽為穩定劑製備奈米金之步驟-----	2
圖 1-2	硫醇包覆奈米金之取代反應示意圖-----	3
圖 1-3	以高分子鏈包覆奈米金顆粒示意圖-----	7
圖 1-4	在 PLED 發光層中摻入奈米金結構圖[33]-----	8
圖 2-1	PVP、PAN 和 MMS-NVP 之化學結構式-----	10
圖 2-2	以(a)PVP、(b)PAN 和(c)MMS-NVP 包覆之奈米金之 TEM 圖 與其粒徑分布-----	10
圖 2-3	PMPP 與奈米金添加量之 TGA 圖-----	11
圖 2-4	以末端基為硫醇的小分子/高分子作為安定劑的奈米金-----	12
圖 2-5	由不同鏈長保護劑還原之奈米金於溶液及高分子中的 UV-vis 吸收光譜-----	13
圖 2-6	以末端基為硫醇的聚乙二醇作為安定劑的奈米金 thiol: Au=(a)1:8 ;(b)3:1-----	14
圖 2-7	硫醚側基的聚對甲基苯乙烯高分子之製備與奈米金還原之流 程圖-----	15
圖 2-8	添加不同比例高分子之奈米金 UV-vis 吸收光譜-----	16
圖 2-9	PMS-(CH ₂ SCH ₃) _n 與奈米金添加量之 TGA 圖-----	16
圖 2-10	奈米金顆粒包覆於苯乙烯-丙烯酸共聚物殼層中之 TEM 圖-----	18
圖 2-11	MUA 包覆奈米金以不同比例於 PHEMA 高分子中分佈情	

形：左圖0.04% PHEMA (0.6 μ M MUA/Au2-nm)；右圖0.18% PHEMA (0.2 μ M MUA/Au2-nm)-----	20
圖 2-12 以甲基丙烯酸鈉（左上）、聚甲基丙烯酸鈉 $\overline{M}_w=2,100$ （左下圖）、聚甲基丙烯酸鈉 $\overline{M}_w=5,100$ （右上圖）與聚甲基丙烯酸鈉 $\overline{M}_w=15,000$ （右下圖）還原並包覆的奈米金-----	21
圖 2-13 溶液態與固態的丙烯酸鈉合成奈米金之 UV-vis 光譜-----	22
圖 2-14 奈米金於聚甲基丙烯酸甲酯中的分布情形-----	23
圖 2-15 奈米金-聚甲基丙烯酸甲酯熱處理前(a)及處理後(b)的 TEM 圖-----	24
圖2-16 以接枝高分子球體製備奈米金的情形-----	25
圖 3-1 製備 SAAu、PSA1Au、PSA2Au 實驗流程圖-----	33
圖 3-2 甲基丙烯酸甲酯丙烯酸共聚物與甲基丙烯酸甲酯丙烯酸鈉共聚物之反應式-----	35
圖 3-3 甲基丙烯酸甲酯丙烯酸共聚物與甲基丙烯酸甲酯丙烯酸鈉共聚物實驗流程圖-----	36
圖 3-4 (A)甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物-奈米金反應流程圖(B)甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸鈉共聚物-奈米金反應流程圖-----	38
圖 4-1 MA82 核磁共振的氫譜-----	46
圖 4-2 PMMA、MA82、MA64 和 MA46 的 FTIR 圖譜-----	49
圖 4-3 MS82、PSA2100 和 MA82 的 FTIR 圖譜-----	50
圖 4-4 SAAu 的 TEM 圖(放大倍率:20,000 倍)-----	53
圖 4-5 PSA1Au 的 TEM 圖(放大倍率:50,000 倍)-----	53

圖 4-6	PSA2Au 的 TEM 圖(放大倍率:50,000 倍)	54
圖 4-7	SAAu 的粒徑分布圖	56
圖 4-8	PSA1Au 的粒徑分布圖	57
圖 4-9	PSA2Au 的粒徑分布圖	57
圖 4-10	MS82Au 的粒徑分布圖	58
圖 4-11	SAAu 不同反應溫度之奈米金樣本之 UV-vis 吸收光譜	63
圖 4-12	MA64Au 之 UV-vis 吸收光譜	63
圖 4-13	比較 MS64Au 有無添加還原劑之 UV-vis 吸收光譜	64
圖 4-14	MA82、MS82、MA82Au 和 MS82Au 的 DSC 圖	66
圖 4-15	MA64、MA64Au 和 MA46 的 DSC 圖	66
圖 4-16	MA82 與 MA82Au 的 TGA 圖	69
圖 4-17	MA64 與 MA64Au 的 TGA 圖	69
圖 A1	MA64 和 MA64Au 的 FTIR 圖譜	77
圖 B1	MA82Au 之 XRD 圖	78
圖 B2	MA64Au 之 XRD 圖	78
圖 B3	MA64Au-film 之 XRD 圖	79
圖 C1	SAAu 之 UV-vis 吸收光譜	80
圖 C2	PSA1Au 之 UV-vis 吸收光譜	80
圖 C3	PSA2Au 之 UV-vis 吸收光譜	81

圖 C4	MA82Au 之 UV-vis 吸收光譜-----	81
圖 C5	MS82Au 之 UV-vis 吸收光譜-----	82
圖 C6	MS46Au 之 UV-vis 吸收光譜-----	82
圖 D1	MA82 的 TGA 及其一次微分圖-----	83
圖 D2	MA82Au 的 TGA 及其一次微分圖-----	83
圖 D3	MA64 的 TGA 及其一次微分圖-----	84
圖 D4	MA64Au 的 TGA 及其一次微分圖-----	84
圖 D5	MA46 的 TGA 及其一次微分圖-----	85



第一章、序論

奈米顆粒(nanoparticle)泛指粒徑大小介於1至100奈米之間的微小顆粒，大約由數個到數十萬個的原子所組成，其粒子尺寸與分子大小相近，涵蓋的範圍包括金屬、半導體、陶瓷、高分子等。當粒子的尺寸進入奈米等級時，將具有小尺寸效應、表面效應與量子化效應等，其物理與化學性質有別於一般的巨觀材料範疇。例如較低的熔點、較高的延展性、硬度，以及特殊的導電、導熱、光學等性質等[1]。奈米顆粒在許多領域裡都具有重要的應用價值。在反應中許多重要的催化劑是金屬，若將它分散至奈米級的顆粒可以大幅度改進催化效率。另外，奈米級的金屬在可見光區都有獨特而強烈的吸收，它是來自表面電漿子共振 (surface plasmon resonance)，此吸光特性強烈受到奈米粒子粒徑與表面吸附分子的影響，故可作為感測器。

由於無論金屬、陶瓷和高分子材料來說，只單純使用一種材料已經無法滿足日趨多元化應用的性質要求，故結合兩種以上的複合材料因應而生。若其中至少有一種材料為奈米級的尺寸 ($<100\text{ nm}$)，此材料可視為奈米複合材料 (nanocomposites)。

1.1 奈米金的製備與應用

目前以化學還原法在溶液中製備奈米金的方式大致可分為下列四種：

(1) 檸檬酸鹽還原金鹽：

長久以來，在眾多合成奈米金的方法裡最普遍的就是在金鹽 HAuCl_4 水溶液中添加檸檬酸鹽 (citrate) 為還原劑 (reducing agent)。此一方法於1951年由Turkevitch 提出[2]，大約可得到20 nm左右的奈米金粒子。並可於反應中加入不同比例的保護劑 (protecting agent)，如硫醇基丙酸鹽 (mercaptopropionate)[3]。檸檬酸鹽與穩定劑對金的比例可控制所形成奈米金的大小，如圖1-1所示。

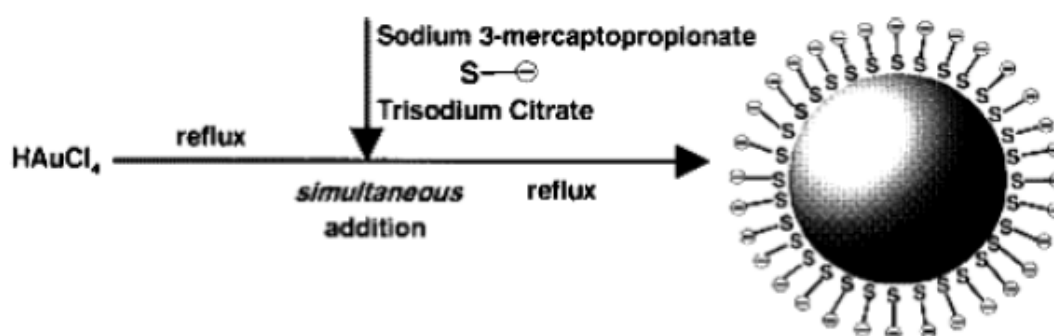


圖 1-1、以硫醇基丙酸鹽 (mercaptopropionate) 為穩定劑製備奈米金之步驟[3]

(2) 兩相法：

兩相法 (two-phase method) 是藉由相轉移劑 (phase-transfer reagent) 將金鹽 HAuCl_4 由水相轉入有機相中，並以穩定劑烷烴硫醇 (alkanethiol) 及還原劑 NaBH_4 還原成親油性的烷烴硫醇包覆奈米金。

反應進行的同時在顏色上會有相當明顯的變化，加入還原劑後數秒內，可由肉眼觀察到有機相由橘黃色快速的轉變為深咖啡色或紅棕色。所得到的奈米金粒子粒徑小 (1~5 nm)，並可在有機相中穩定保存[4]，烷烴硫醇對金鹽的比例與烷烴鏈長可控制奈米金的大小[5]。所形成的奈米金可藉由取代交換反應 (place exchange reaction) 將含不同反應官能基的硫醇取代部分烷烴硫醇，使奈米金外層含有這些反應官能基，如醇基 OH 、羧基 COOH 、胺基 NH_2 等[6-8]，圖1-2 即為取代交換反應。

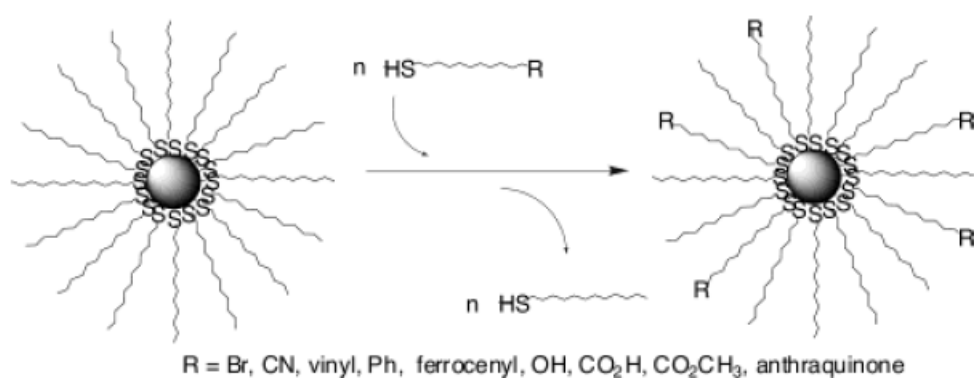


圖 1-2、硫醇包覆奈米金之取代反應示意圖[2]

(3) 使用其他種類的還原劑與穩定劑：

如以硫酚 (mercaptophenol) 或三辛基氧磷 (tri-*n*-octylphosphineoxide, TOPO)，將金鹽 HAuCl_4 直接在水相或有機相中還原成穩定劑包覆的奈米金，其粒徑小(1~5 nm)並可在水相或有機相中穩定保存[9-12]。穩定劑與金鹽的比例可控制奈米金的大小，同時依穩定劑的分子結構，形成的奈米金外層可為親水或疏水性，或具備各種反應類型的官能基，如醇基OH、羧基COOH、胺基 NH_2 、矽烷氧基 Si(OR)_3 等。

(4) 利用高分子做為奈米金合成時的還原劑或穩定劑：

如聚乙基吡咯烷酮 (polyvinyl pyrrolidone, PVP)、聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG) [13]，以及含硫醇或硫醚的聚苯類或聚乙二醇，或其他穩定機構的高分子做為奈米金合成時的還原劑或穩定劑 [14-19]。目前最熱門的研究項目是利用陰離子聚合法或原子轉移自由基聚合法 (atom transfer radical polymerization, ATRP) 製備親疏水雙性的嵌段共聚高分子[20-26]，或製備含官能基的樹枝狀高分子 (dendrimer) [27-32]，以提供製備奈米金的機構與環境。利用不同的高分子結構或親疏水性嵌段長度來控制奈米金的形態及大小，製備粒徑均勻的奈米金並包覆於高分子結構中。

奈米金的用途相當廣泛，包含在生化、光電或民生用品等相關領域[33]。例如將奈米金添加於機油中，奈米金與機油分子可順著機件融入材料內，分子結構可形成規則排列，形成細微保護層保護機件表面，其原理類似於導電物質可吸引不帶電的原子，使金粒子吸附於金屬表面，使外在重力和摩擦力無法移動奈米金粒子，確保機件不受損傷。此外若於汽車引擎汽缸形成奈米金所組成之鍍層，利用奈米金的微細結構和超大表面效應，造成高催化效應，使一氧化碳和氮氧化物，轉換成無毒的二氧化碳與氮氣。於食品工業上，在酒裡添加奈米金後，酒中的乙醛氧化成醋酸或還原成乙醇，可降低酒的辛辣味，讓酒更好入喉。

奈米金目前應用的形式除直接在溶液中使用，有含浸塗佈 (dip coating)與自組構裝 (self-assembly)等方式，但都受限於奈米金溶液的濃度而無法進行大面積或高濃度的製作及應用。因此尋找高濃度奈米金的分散與固定方法，並適合多種塗佈成膜，如滾筒式塗佈(roll coating)、擠壓式塗佈 (extrusion slot coating)、旋轉塗佈 (spin coating)，或多孔性結構，以及其他應用方式為重要的研究方向之一。

1.2 高分子-奈米金複合材料的製備與應用

有機-無機複合 (composite)或混成 (hybrid)材料因同時具備有機與無機材料的優點而得到廣泛的注意和研究。無機金屬或氧化物的硬度及抗張強度較高且耐熱性較佳，然而延展性及塗佈性較差導致加工不易，相反的有機高分子雖然抗張強度較低且耐熱性較差，但柔軟性及塗佈性為其優點。許多種類的高分子，如聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚胺基甲酸酯、環氧樹脂、聚醯胺、聚醯亞胺等及其衍生高分子也已廣泛地應用於有機-無機複合或混成材料的製備。

目前製備高分子-奈米金複合材料的方法主要分成三種：

1. 先合成奈米金之後，直接將奈米金摻入高分子溶液中。為避免奈米金直接在高分子溶液中沉澱，奈米金及高分子對溶劑的溶解度很重要。
2. 將金鹽和高分子溶液混合之後，加入還原劑，劇烈的攪拌後將金鹽還原成奈米金於高分子溶液中。
3. 直接以高分子還原金鹽，利用高分子上具備的官能基還原金鹽並同時達到保護奈米金的作用。

在製備高分子-奈米金複合材料時要注意奈米金的聚集現象，否則將導致明顯的相分離並失去奈米金的特性，以及降低複合材料的各項性質，如機械性質、耐熱性與透光性等。將奈米金固定於高分子材料中，通常是直接利用高分子鏈上具有的官能基與製備的奈米金之間產生作用力或形成化學鍵，藉由這種方法可以得到安定的高分子包覆奈米金，如圖 1-3 所示[16]。或者是先製備奈米金顆粒，並且搭配奈米金顆粒上保護劑的官能基（如醇基 OH、羧基 COOH、胺基 NH₂ 等）選用適當高分子，以製得一安定的材料及薄膜。其中高分子的種類、高分子/奈米金比例、高分子的分子量，以及溶劑的選用等因素。都會影響奈米金粒徑大小及散佈的情形。



圖 1-3、以高分子鏈包覆奈米金顆粒示意圖[16]

由於高分子材料非常適合做為具特殊性質奈米粒子應用上分散、固定及保護的材料。為增加奈米金應用的寬廣性及實用性，或增進高分子的各項性能，製備高分子-奈米金複合材料或薄膜，並對其

性質進行研究，與開發相關的塗佈技術，為重要的奈米金應用發展方向，目前於高分子-奈米金薄膜的研究正陸續增加當中。如光電材料中，於高分子發光二極體(polymer light emitting diode, PLED)發光層中摻入奈米金，以增加其量子效益，並改善其加工性質，如圖1-4所示。

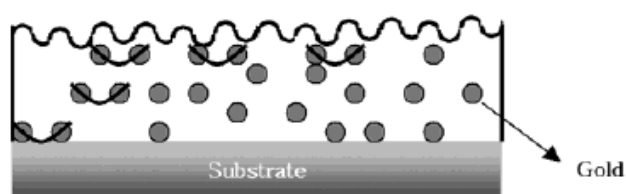


圖 1-4、在 PLED 發光層中摻入奈米金結構圖[33]

奈米金雖提供了奈米尺度的特殊性質應用潛力，但仍受到合成或安定性問題的限制，例如奈米金微粒不易在水中形成疏水表面，以及在高分子中不易分散均勻等現象，需要進一步做相關的研究。

第二章、文獻回顧

2.1 以高分子製備奈米金

將奈米金均勻地分散在高分子材料中需要考慮一些重要的條件。首先是形成奈米金時，奈米金外層所包覆的高分子穩定劑是否具備適當的官能基可以與奈米金之間形成穩定作用力（如氫鍵、共價鍵等）。日本Miyake教授以 KBH_4 為還原劑，分別以聚乙基吡咯烷酮(PVP)、聚丙烯腈(PAN)與 MMS-NVP共聚物三種高分子（如圖2-1）為穩定劑，以20/1的莫耳比例製備奈米金 [34]。結果發現高分子在奈米金外形成較大的高分子殼層包覆奈米金顆粒，但其粒徑分布範圍較廣（如圖2-2）。其中以聚丙烯腈（含氰基、NCO）與MMS-NVP 共聚物（含硫醇，SH）所製備的高分子包覆奈米金的顆粒較小（分別為20~30 nm 與 10~30 nm）。另外他們也有針對還原劑與金的比例（ KBH_4/Au ）、保護劑與金的比例（ PVP/Au ）對所形成奈米金粒徑的影響。根據其研究結果，還原劑與金的比例只要超過某個比例以上（依還原劑的種類而定， $\text{KBH}_4/\text{Au}=6$ ），對於奈米金的粒徑影響並不大；而保護劑與金的比例亦同（ $\text{PVP}/\text{Au}=6$ ）。

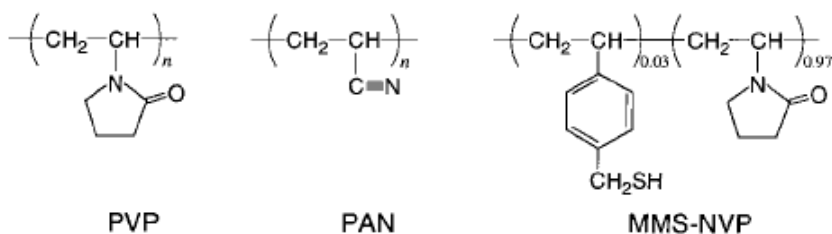


圖 2-1、PVP、PAN 和 MMS-NVP 之化學結構式[34]

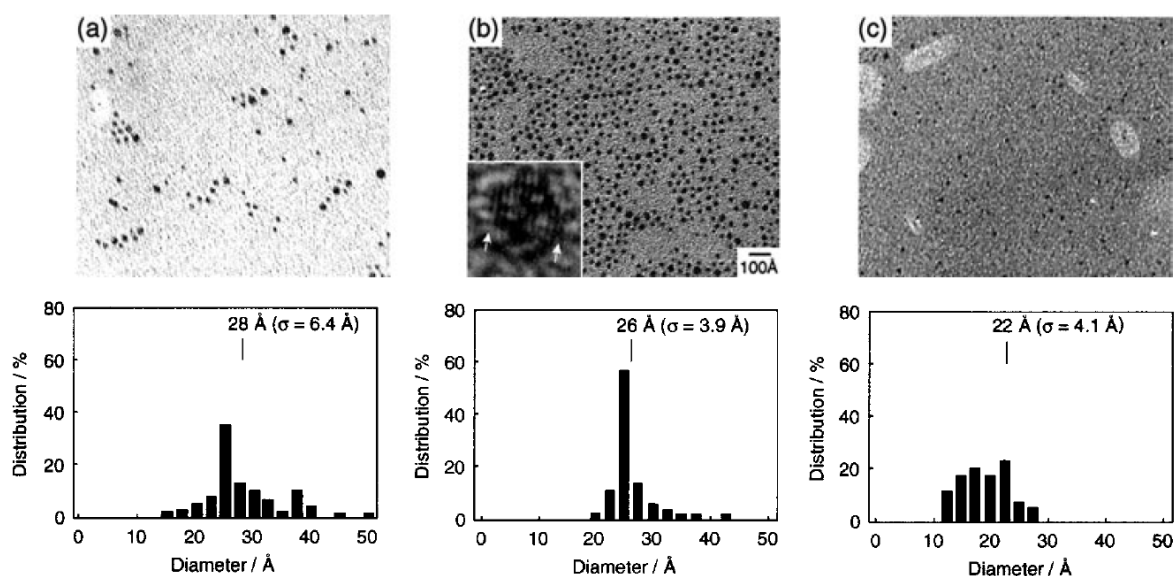


圖 2-2、以(a)PVP、(b)PAN 和(c)MMS-NVP 包覆之奈米金之 TEM 圖與其粒徑分布[34]

美國 Wisian-Neilson 教授以無機高分子 poly(methylphenylphosphazene) (PMPP) 與 NaBH_4 為還原劑製備 PMPP 包覆的奈米金顆粒，利用 PMPP 主鏈上氮原子的孤對電子(lone pair)與奈米金作用而達到包覆與穩定作用[14]。最後在不同的高分子添加比例下分別得到 7.4、6.8、and 5.1 nm 的奈米金顆粒。他們的研究發現

奈米金會導致無機高分子PMPP 分子鏈的斷裂，大幅降低其熱裂解溫度，如圖2-3所示。

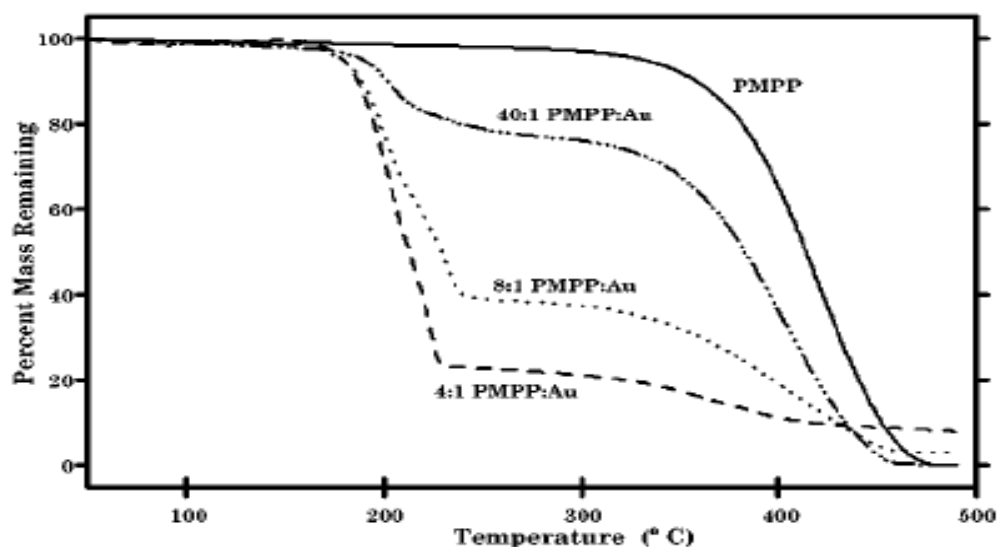


圖 2-3、PMPP 與奈米金添加量之 TGA 圖[14]

有別於利用高分子側鏈上的官能基來製備高分子包覆奈米金，美國 Lennox 教授以含硫醇端基的聚苯或聚乙二醇以 Super-Hydride (lithium triethylborohydride) 為還原劑來製備高分子包覆奈米金 [15-18]。研究顯示，與奈米金表面結合的高分子鏈數隨高分子的種類而異，且隨高分子的鏈長增加而降低。而硫醇對金鹽的比例越高，所形成高分子包覆奈米金的粒徑越小，也小於相同比例的烷烴硫醇包覆奈米金的粒徑；同時高分子的分子量越高，所形成的高分子包覆奈米金的粒徑也越小。圖2-4即為含硫醇端基的聚苯或聚乙二醇高分子所製備包覆的奈米金。

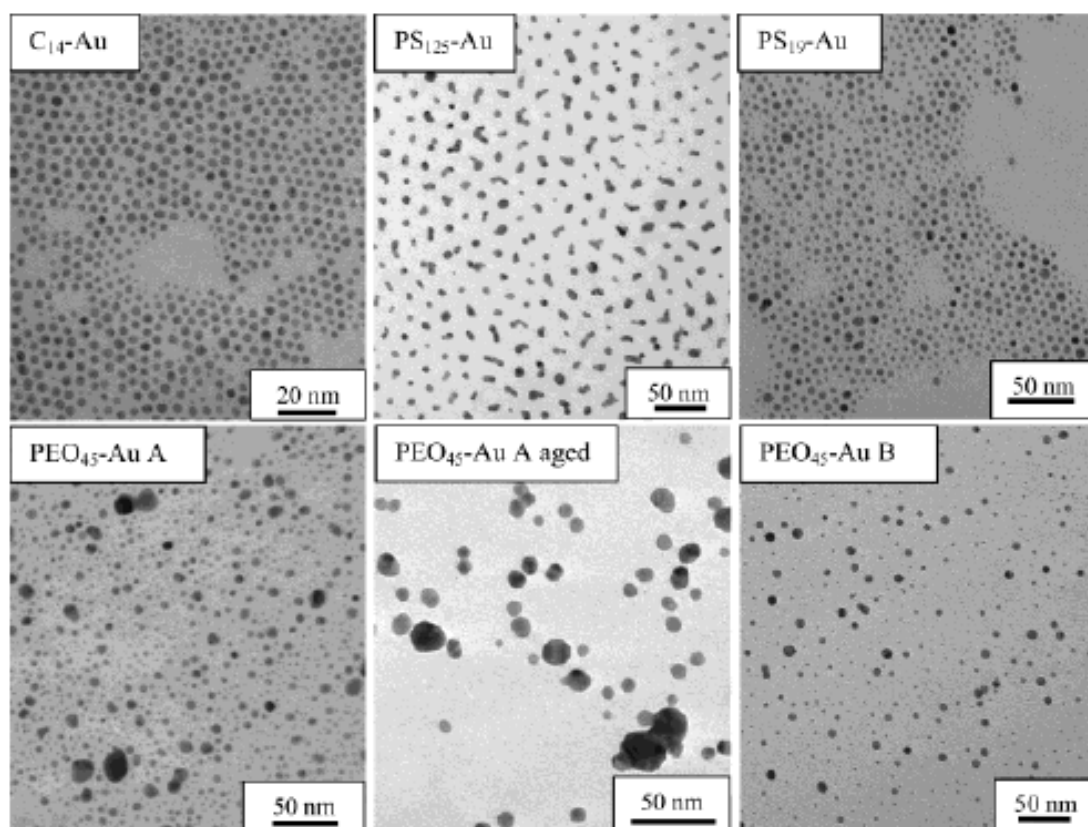


圖 2-4、以末端基為硫醇的小分子/高分子作為保護劑製備奈米金[16]

Lennox 教授將其所製備的含硫醇端基聚苯及聚乙二醇包覆的奈米金與聚苯或聚乙二醇高分子做摻合。結果顯示長分子鏈聚苯包覆的奈米金可完全摻合在不同分子量的聚苯當中，但短分子鏈聚苯包覆的奈米金只可摻合在低分子量的聚苯當中[15]；同樣的聚乙二醇包覆的奈米金只可摻合在低分子量的聚乙二醇當中[18]。如圖2-5A，短分子鏈硫醇包覆的奈米金於氯仿中的紫外光-可見光吸收光譜的最大吸收位置於509 nm，當其摻合於聚苯時奈米金形成凝聚，其最大吸收位置紅位移到560 nm（奈米金顆粒變大）；圖2-5B則表示由聚苯包覆的奈

米金摻合於聚苯當中，分散的情況良好且最大吸收位置不變（奈米金顆粒沒有變大）。另外在他們的研究中發現，以末端官能基還原而得的奈米金顆粒，於高pH值的情況下，可以得到顆粒小而且較均勻的顆粒。

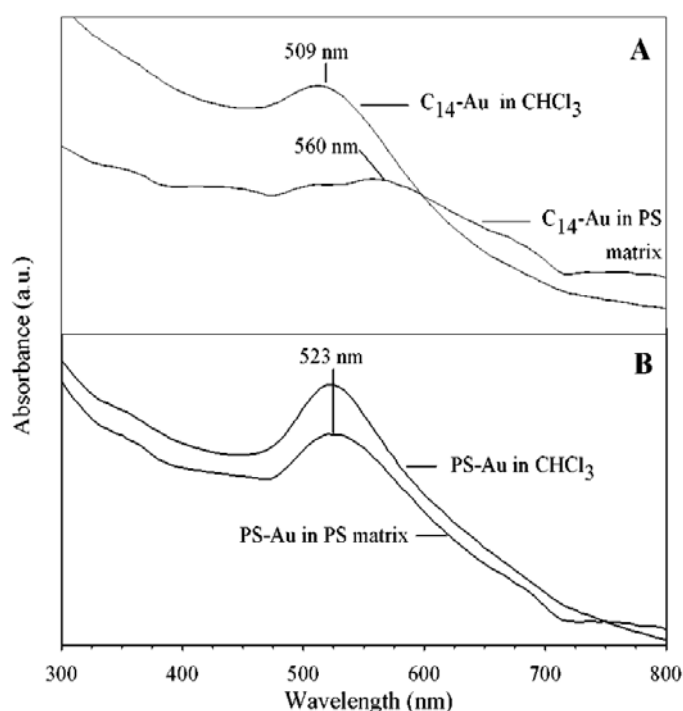


圖 2-5、由不同保護劑製備的奈米金於溶液及高分子中的 UV-vis 吸收光譜 [15]

Braun 教授則是藉由自行合成含硫醇端基的聚乙二醇 (Me-PEG-SH)來製備奈米金，所使用的還原劑為 NaBH_4 [17]。其中也有對分子量、硫醇對金鹽的比例與顆粒大小的關係做討論。結果如圖 2-6 所示，硫醇相對於金鹽的濃度越高，粒徑越小，與 Lennox 的團隊得到的結果類似。

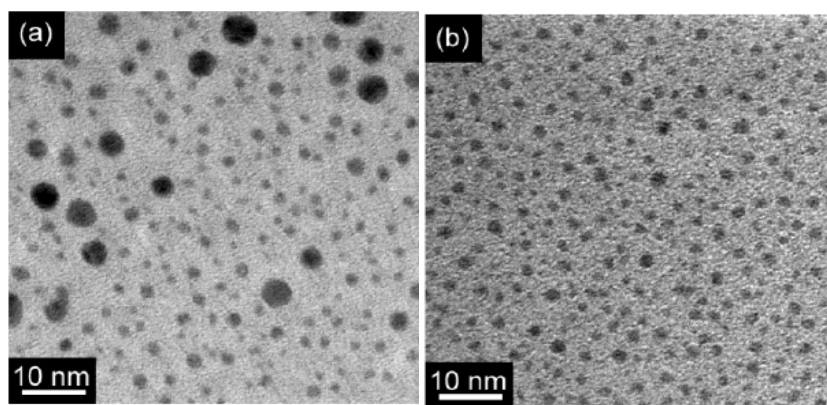


圖 2-6、以末端基為硫醇的聚乙二醇作為保護劑的奈米金，
thiol:Au=(a)1:8 ;(b)3:1 [17]

中正大學化工系蔣見超教授研究聚對甲基苯乙烯包覆的奈米金，其製備方法為先聚合出含有硫醚側基的聚對甲基苯乙烯高分子，使用 NaBH_4 為還原劑。經由硫醚對奈米金進行化學吸附，使奈米金鍵結在聚苯乙烯為主鏈且側鏈含有硫醚官能基的高分子上[19]，如圖 2-7 所示。研究中發現無硫醚側基的聚對甲基苯乙烯無法防止奈米金的聚集，證實了硫醚側基與奈米金的鍵結有助於將奈米金包覆於聚對甲基苯乙烯高分子中。蔣見超教授的研究同時發現，改變高分子的比例可使其紫外光-可見光光譜圖吸收位置由 540 nm 位移至 529 nm，即奈米金顆粒大小隨著保護劑/金的比例上升而變小，如圖 2-8 所示。

藉由 TGA 等儀器的分析，當奈米金顆粒成功的吸附於高分子時，聚對甲基苯乙烯的裂解溫度明顯降低，而未吸附奈米金的高分子則維

持原來的裂解溫度，如圖2-9。此現象與Wisian-Neilson 教授之研究結果相同。在這些研究當中奈米金藉高分子主鏈或側鏈上的官能基與高分子緊密連接，因而導致了高分子的熱裂解溫度的大幅度降低。對於相關的研究，尤其不同型式高分子包覆方式，以及以硫醇包覆的奈米金與高分子製備的奈米複合材料，其分子鏈結構與熱裂解機構應進一步加以探討。

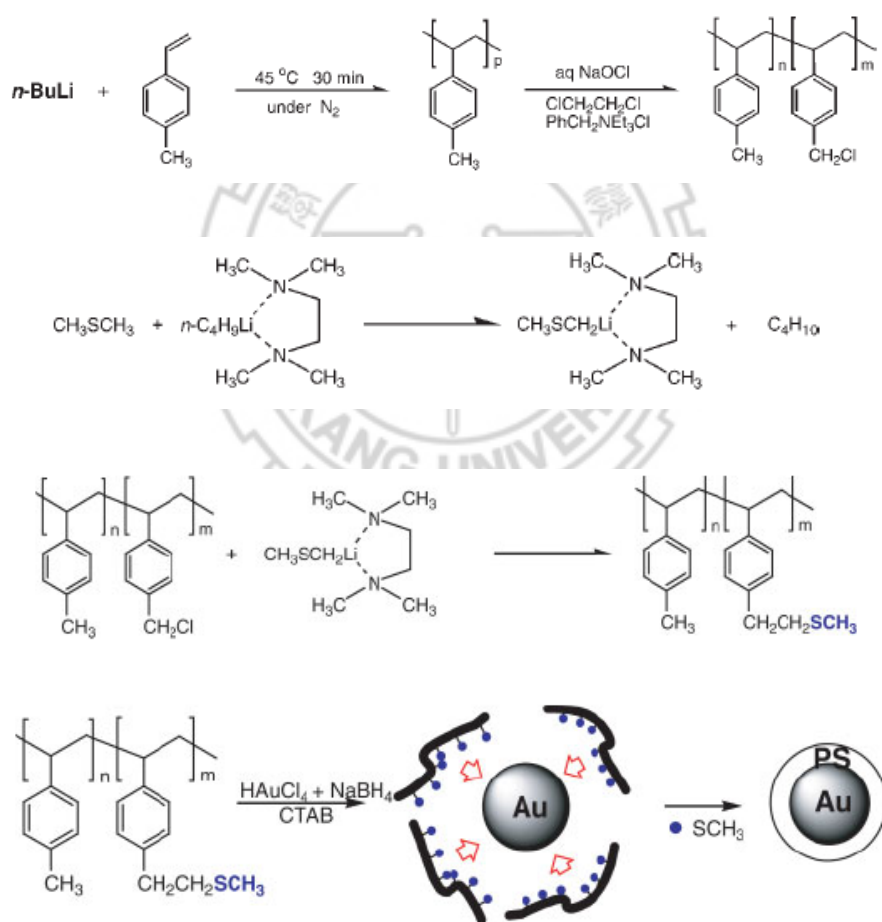


圖 2-7、硫醚側基的聚對甲基苯乙烯高分子與所包覆奈米金製備流程

圖[19]

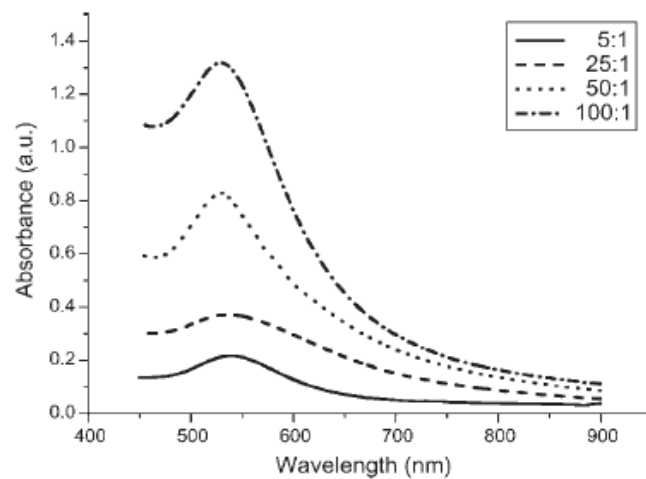


圖 2-8、添加不同比例高分子之奈米金 UV-vis 吸收光譜[19]

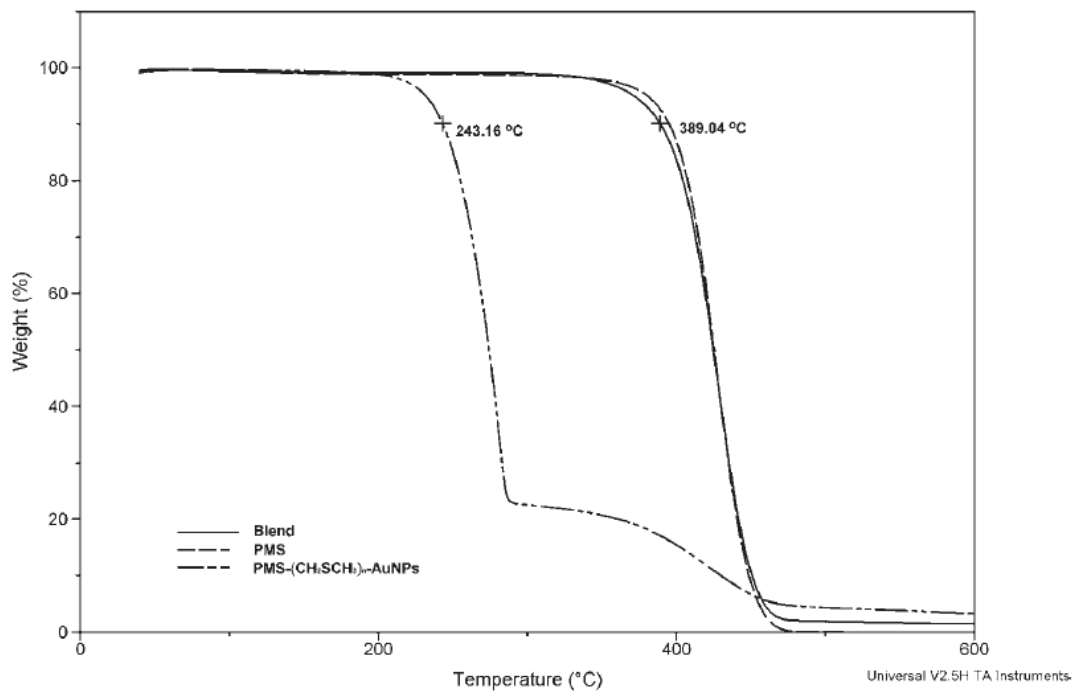


圖 2-9、PMS-(CH₂SCH₃)_n 與奈米金添加量之 TGA 圖[19]

中興大學化工系徐善慧教授研究水性聚胺基甲酸酯(waterborne polyurethanes)-奈米金摻合，其結果發現只添加微量($1.74 \times 10^{-2} \text{wt\%}$)的奈米金即可增加聚胺基甲酸酯的熱裂解溫度、機械性質與及結晶性，但稍微增加奈米金的濃度($6.5 \times 10^{-2} \text{wt\%}$)，奈米金即會產生聚集現象而聚胺基甲酸酯喪失原有增強的性質[35]。此結果與之前許多的研究不同，在其他的研究當中，添加奈米金將使高分子的裂解溫度有降低的趨勢。這個研究中奈米金與聚胺基甲酸酯之間僅有氫鍵，但添加的奈米金濃度很低即使聚胺基甲酸酯產生相當明顯的性質變化。若高分子與奈米金間有共價鍵結，相信奈米金的添加量可大幅提高，並大幅增加高分子的各項性質並增進各種應用的能力。

美國伊利諾大學及明尼蘇達大學的研究人員曾在研究高分子包覆的奈米金熱傳導性質時，發現某些溶劑會使高分子包覆層膨脹，而大幅增加熱導熱係數[36]。研究中以奈米金為核，外覆聚苯乙烯，再包覆聚丙烯酸酯製成奈米微粒，其外觀如圖 2-10 所示。結果顯示在如四氫呋喃(THF)或二甲基甲醯胺(DMF)等有機溶劑中，外層的高分子因膨潤而使熱傳導係數加倍，進而使奈米金的冷卻速率加倍。他們認為溶劑滲透入外層或強化聚苯乙烯骨架的排列，都不能直接解釋高

分子熱導率的升高，因而傳統的熱傳理論也未必適用於奈米級的材
料。

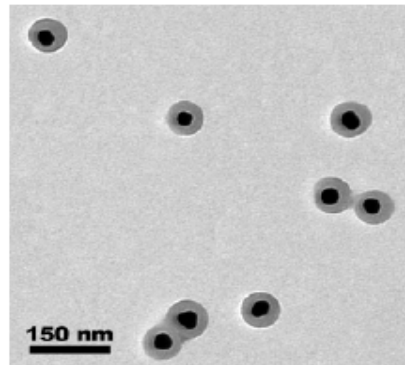


圖 2-10、奈米金顆粒包覆於苯乙烯-丙烯酸共聚物殼層中之 TEM 圖[36]



2.2 壓克力高分子-奈米金複合材料

壓克力高分子的種類繁多，其中最常見的如聚甲基丙烯酸甲酯 (poly(methyl methacrylate), PMMA) 等。其與無機氧化物之複合或混成材料亦有許多研究及應用，具有相當優異的性質，已經被廣泛的應用在民生、光電、醫療等方面。例如於光波導材料上的應用，以溶膠凝膠法將二氧化矽或二氧化鈦等無機物摻混於壓克力高分子中增進其光學性質，並且隨著其添加量可以改變其折射率[42,43]。若能將其特性與奈米金結合，相信在應用上將會具有相當的潛力。

Mayer 以聚甲基丙烯酸羥丙酯 (poly(2-hydroxypropyl methacrylates), PHPME) 與聚甲基丙烯酸羥乙酯 (poly(2-hydroxyethyl methacrylates), PHEMA) 包覆奈米金[46]。以 NaBH_4 為還原劑，於高分子溶液中將金鹽還原（高分子與金的比例為25/1）。研究中觀察到奈米金顏色隨粒徑大小改變，且紫外光吸收光譜的最大吸收位置 (λ_{max}) 也隨著粒徑變大而有紅移的現象。由於高分子無官能基以化學鍵的方式吸附奈米金粒子，故須於稀薄溶液中進行反應。

美國 Zhong 教授以硫醇包覆的奈米金與 PHEMA 製備聚甲基丙烯酸羥乙酯-奈米金複合材料[39]。這個研究中使用取代交換反應，將

包覆在奈米金外層的烷烴硫醇(decaneethiol, DT) 取代為含羧基的硫醇 (11-mercaptoundecanoic acid, MUA), 其與聚甲基丙烯酸羥乙酯的羥基作用而達到與高分子結合的目的。但他們的研究發現, MUA 包覆的奈米金在聚甲基丙烯酸羥乙酯中的分佈並不均勻, 顯示此類的鍵結方式並不夠達到完全分離硫醇包覆的奈米金顆粒。

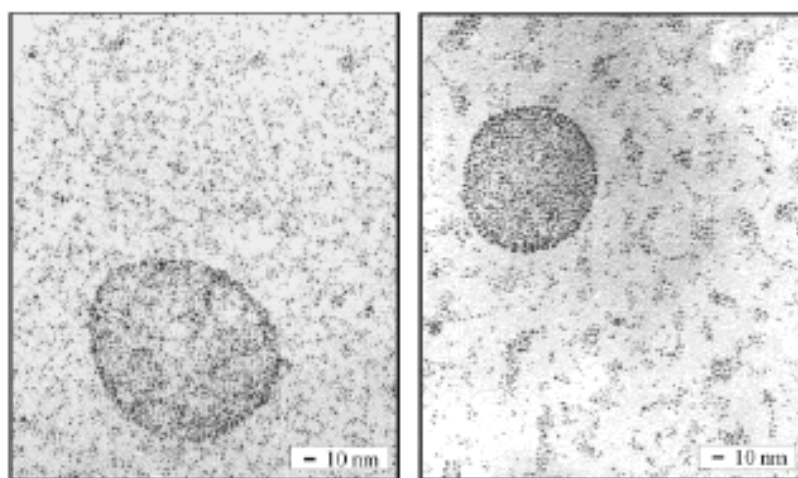


圖2-11、MUA 包覆奈米金以不同比例於PHEMA 高分子中分佈情形：左圖0.04% PHEMA (0.6 μ M MUA/Au2-nm)；右圖0.18% PHEMA (0.2 μ M MUA/Au2-nm) [39]

英國利物浦大學Hussain教授等人以丙烯酸鈉(sodium acrylate, SA)與不同分子量的聚丙烯酸鈉(poly(sodium acrylate), PSA; \overline{M}_w = 2100, 5100, 15000, 30000)製備可以保存於水相中的奈米金顆粒[38]。在此研究中丙烯酸鈉與聚丙烯酸鈉在合成奈米金的反應中同時扮演著還原劑以及保護劑的角色。所得到的奈米粒子大約為11~50 nm, 粒徑隨著分子量提高而上升, 於丙烯酸鈉還原可得最小顆粒的奈米金, 如圖

2-12所示。以含浸塗佈的方式製成薄膜後發現其吸收位置有紅移的現象發生，可能是有部分顆粒聚集所造成，如圖2-12所示。

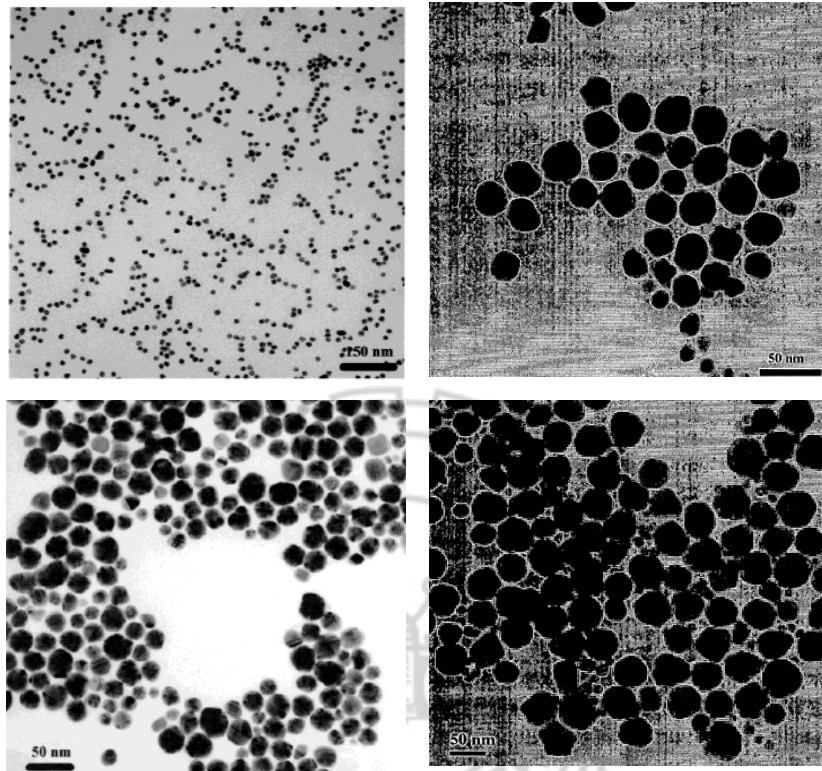


圖 2-12、以甲基丙烯酸鈉（左上）、聚甲基丙烯酸鈉 $\overline{M}_w=2,100$ （左下圖）、聚甲基丙烯酸鈉 $\overline{M}_w=5,100$ （右上圖）與聚甲基丙烯酸鈉 $\overline{M}_w=15,000$ （右下圖）還原並包覆的奈米金。[38]

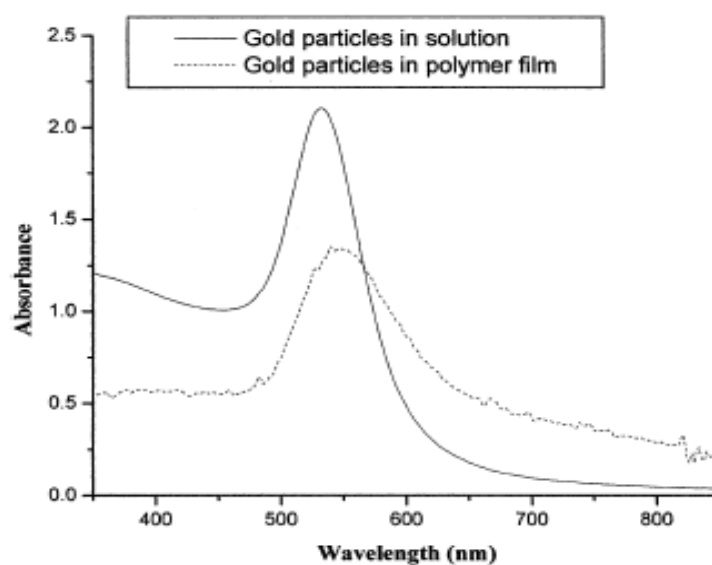


圖 2-13、丙烯酸鈉合成奈米金於溶液及薄膜之 UV-vis 光譜[38]

國家毫微米實驗室劉福鯤博士以聚甲基丙烯酸甲酯作為保護劑來固定還原後的奈米金粒子[37,44]。將聚甲基丙烯酸甲酯以極稀薄的濃度(0.32~6.3 mM)溶解於水和乙醇混合的金鹽溶液中，以 NaBH_4 作為還原劑於室溫中反應即可得到奈米金顆粒於高分子溶液當中。此方式還原而得的奈米金顆粒粒徑約為 2.2 nm，會吸附於聚甲基丙烯酸甲酯的球體上，造成此一球狀的堆疊（圖 2-14）與溶液與溶質的極性有關。研究中也發現添加奈米金會造成聚甲基丙烯酸甲酯玻璃轉移溫度 (glass transition temperature, T_g) 降低。同時若將樣品加熱至該溫度處理，會發現金顆粒會聚集成網狀結構如圖 2-15(b)所示。此製備方法的缺點在於奈米金與高分子之間缺乏作用力存在，以致合成時濃度非常稀薄，較不利於製成薄膜或塊材。

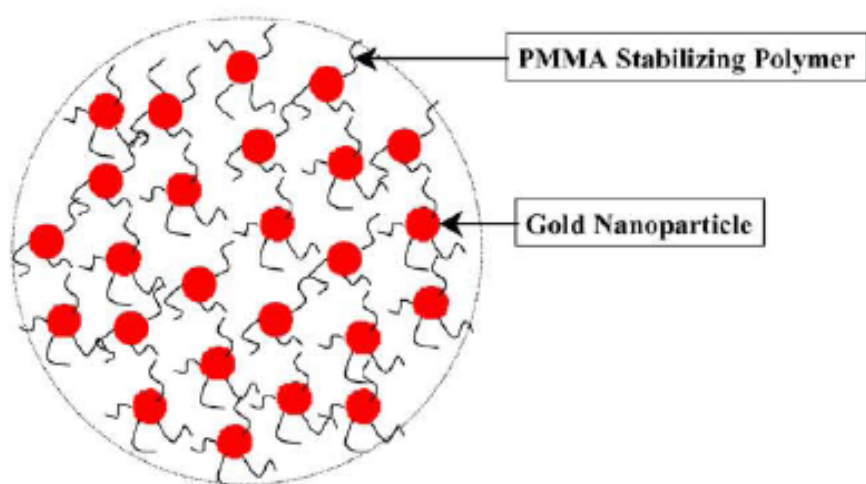


圖 2-14、奈米金於聚甲基丙烯酸甲酯中的分布情形[37]

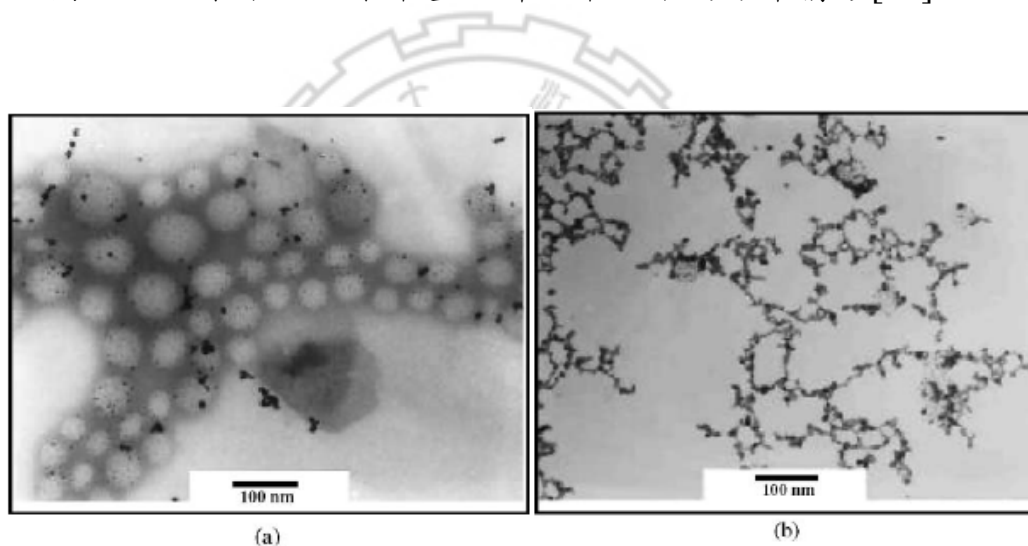


圖 2-15、奈米金/聚甲基丙烯酸甲酯熱處理前(a)及處理後(b)的 TEM 圖[37]

韓國的 Youk 教授成功的將奈米金顆粒固定於奈米高分子球體的表面上，如圖 2-16。此奈米高分子球體為在聚甲基丙烯酸甲酯球體表面上接枝聚烯丙胺 (poly(allylamine), PAA)的接枝共聚物，研究中發現以此法製得的奈米金可以長期保存達六個月以上。從他們的研究中

可以發現金鹽添加量與所形成之奈米金顆粒大小呈現獨立的關係，增加金鹽的量只會增加奈米金的數目，其平均粒徑仍維持在 12 nm 左右。

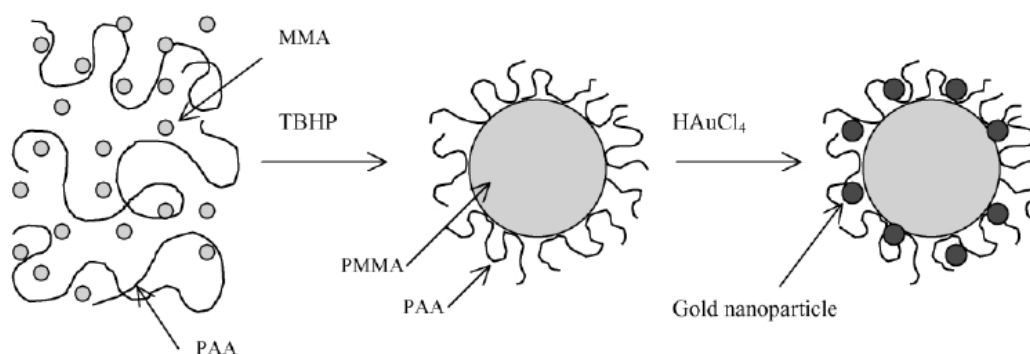


圖2-16、以接枝高分子球體製備奈米金的情形[40]

由上述文獻的結果發現，奈米金的生成主要分成兩個階段：首先金鹽於含有保護劑溶劑中分散，而保護劑的條件是必須具有吸附金原子的能力。在添加還原劑之後金離子(Au^{3+})迅速的被還原成金元素(Au)，如果沒有保護劑，金還原後便會一直互相吸附而凝聚沉澱，但是在有保護劑的環境中金還原後便會被保護劑吸附並包覆，而成為奈米金。奈米金顆粒的大小就是以保護劑與金的反應性決定的，若能使保護劑快速的與金反應，就可以得到較小顆粒的奈米金。

2.3 研究方向與研究方法

聚丙烯酸鈉雖然可用以製備奈米金，但不易將合成之奈米金析出或製備薄膜，同時由於其在大氣中非常容易吸水而破壞其材料結構，而無法長時間應用。因此製備甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸鈉共聚物將能保有羧酸鹽的官能基以合成及穩定奈米金，又同時具備聚甲基丙烯酸甲酯易加工及其各項優良的特性，為本論文的研究方向。

研究中藉由甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸鈉共聚物製備奈米金-高分子複合材料，並證實即使丙烯酸鈉官能基位於共聚高分子鏈上仍然兼具還原劑與保護劑的效果。在這個研究中，將以丙烯酸鈉(SA)、兩種不同分子量之聚丙烯酸鈉(PSA) 於水中直接還原金鹽製備奈米金；以及聚合不同莫耳比例的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸鈉共聚物(poly(MMA-co-SA))，並以其作為還原劑與保護劑還原金鹽製備奈米金。研究中將利用紫外光-可見光吸收光譜，穿透式電子顯微鏡與粒徑分析儀探討不同的壓克力高分子結構對所合成奈米金顆粒的粒徑大小與光學性質的關係。

第三章、實驗部分

3.1 實驗藥品與儀器

1. 超純水 (H_2O)

實驗中所使用的超純水，電阻值為 $18.3 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ 。

2. 四氫呋喃 (tetrahydrofuran, THF)

TEDIA (99.8%, HPLC)，分子量 72.10，分子式 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 。凝固點 -105°C ，沸點 $65\sim 66^\circ\text{C}$ ，比重 0.888 (21°C)。

3. 四氯金酸氫 (hydrogen tetrachloroaurate(III))

Acros (ACS 級)，分子量 393.83，分子式 $\text{HAuCl}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。黃色顆粒，可溶於水和醇類酯類等有機溶劑，於大氣中極易潮解，腐蝕性強。

4. 丙烯酸鈉 (sodium acrylate, SA)

Aldrich (97%)，分子量 94.04，熔點約 300°C 。

5. 甲基丙基酸甲酯 (methyl methacrylate, MMA)

TCI (99.8%), 分子量 100.12, 沸點 100°C, 密度 0.936 g/ml (25°C)。

6. 聚丙烯酸鈉 (poly(sodium acrylate), PSA)

本研究使用兩種分子量的聚丙烯酸鈉，重量平均分子量分別是 Fluka: 2,100；Aldrich: 15,000，為 35wt% 的水溶液。

7. 丙烯酸 (acrylic acid, AA)

Aldrich (純度 99%), 分子量 72.06, 沸點 139°C。

8. 三乙基硼氫化鋰 (lithium triethyl borohydride, Super-Hydride)

Aldrich (1.0 M in THF), 分子式 $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BH}$, 分子量 105.94, 使用時通氮氣並以針筒抽出，作為還原劑使用。

9. 2,2-偶氮雙異丁腈 (azobisisobutyronitrile, AIBN)

Showa (97%), 分子量 164.21, 融點 102-104°C。需冷藏保存，作為聚合反應時的起始劑。

10. 鹽酸(hydrochloric acid, HCl)

Riedel-Dehaen (37wt%), 分子量 36.46, 沸點 100°C, 密度 1.2 g/ml

(25°C)。

11. 氫氧化鈉 (sodium hydroxide, NaOH)

Showa (99%) 分子量 40。

12. 硝酸(nitric acid, HNO₃)

Scharlau (65wt%), 分子量 63.01, 沸點 120.5 °C, 密度
1.490 g/ml (25°C)。

13. 己烷(hexane)

TEDIA (n-hexane 85%), 分子量 86.18, 沸點 69°C, 密度 0.659g/ml
(20°C)。

14. 重氯仿(chloroform-d)

CIL (99.8%), 分子量 120.39, 沸點 60.9°C, 密度 1.5 g/ml (25°C)。



3.2 實驗步驟與流程

本研究中以丙烯酸鈉與兩重量平均分子量 ($\overline{M}_w=2,100$ 與 $\overline{M}_w=15,000$) 聚丙烯酸鈉於水相中還原奈米金，樣品名稱分別為 SAAu，PSA1Au 與 PSA2Au。其還原前後，皆為水溶液狀態，如表 3-1 所示。

此外，本研究中所合成的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物樣品分別為 MA82、MA64、MA46，甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸鈉共聚物分別為 MS82、MS64 與 MS46。其中數字的部份(如 82, 64 與 46)是代表甲基丙烯酸甲酯比丙烯酸或丙烯酸鈉的莫耳比(如 82 即表示甲基丙烯酸甲酯的莫耳數：丙烯酸的莫耳數=8：2)。若以 MA82 與 MA64 製備而成的高分子-奈米金複合材料其樣品名稱則為 MA82Au 與 MA64Au；以 MS82、MS64 與 MS46 製備而成的奈米金-高分子複合材料其樣品名稱則為 MS82Au、MS64Au 與 MS46Au，如表 3-1 所示。

表 3-1、製備奈米金與共聚物樣品列表

Sample name	MMA:AA	MMA:SA	solution
SAAu	—	—	water
PSA1Au	—	—	water
PSA2Au	—	—	water
MA82	8:2	—	—
MA64	6:4	—	—
MA46	4:6	—	—
MS82	—	8:2	—
MS64	—	6:4	—
MS46	—	4:6	—
MA82Au	8:2	—	THF
MA64Au	6:4	—	THF
MS82Au	—	8:2	THF+water
MS64Au	—	6:4	water
MS46Au	—	4:6	water

3.2.1 丙烯酸鈉-奈米金與丙烯酸鈉-奈米金的製備

實驗中奈米金的合成為以底部有凹槽的雙頸圓底瓶為反應器，蛇形冷凝管做為冷凝裝置，以油浴法加熱並保持迴流。反應器中的凹槽主要目的是希望可以創造一個更劇烈的攪拌環境。在實驗之前先以王水沖洗反應器並稍微浸泡數分鐘，之後反覆用新鮮的超純水把王水洗去，其他的玻璃儀器（如量筒，滴管等）也一併以此方法清洗。

本研究中使用到了丙烯酸鈉與兩種重量平均分子量的聚丙烯酸鈉，分別是 $\overline{M}_w = 2,100 \text{ g/mol}$ 與 $\overline{M}_w = 15,000 \text{ g/mol}$ 。反應流程如圖 3-1 所示。

(A) SAAu :

將金鹽(HAuCl_4)水溶液(50ml, 1mM)配置好後放入反應器加熱至沸騰 5~10 分鐘，隨後再將溫的($50\sim 60^\circ\text{C}$)丙烯酸鈉水溶液(15ml, 80mM)以最快速度全部倒入並劇烈攪拌。反應進行大約 30 分鐘後溶液的顏色由淡黃色漸漸轉變為深紫色，表示還原反應進行。所合成的奈米金溶液必需保存於室溫陰暗處。反應流程圖如圖 3-1 所示。

(B)PSA1Au :

將金鹽(HAuCl_4)水溶液(50ml, 1mM)配置好後放入反應器加熱至沸騰 5~10 分鐘，隨後再將溫熱的 (50~60°C) 聚丙烯酸鈉 ($\overline{M}_w=2100\text{g/mol}$)水溶液(25ml, 40mM)加入，方法同奈米金/丙烯酸鈉的製備。反應進行時溶液由淡黃色漸漸轉變為澄清的粉紅色，反應 60 分鐘。產物保存於室溫陰暗處。

(C)PSA2Au :

將 $\overline{M}_w=15,000\text{ g/mol}$ 的聚丙烯酸鈉 35wt%水溶液，以超純水稀釋成適當的濃度(9ml, 0.7wt%)以便使用。將金鹽(HAuCl_4)水溶液(60ml, 1mM)配置好後放入反應器加熱至沸騰 5~10 分鐘，之後將聚丙烯酸鈉溶液倒入。反應時間約為 60 分鐘，產物呈不透明的紫紅色，保存於室溫陰暗處。

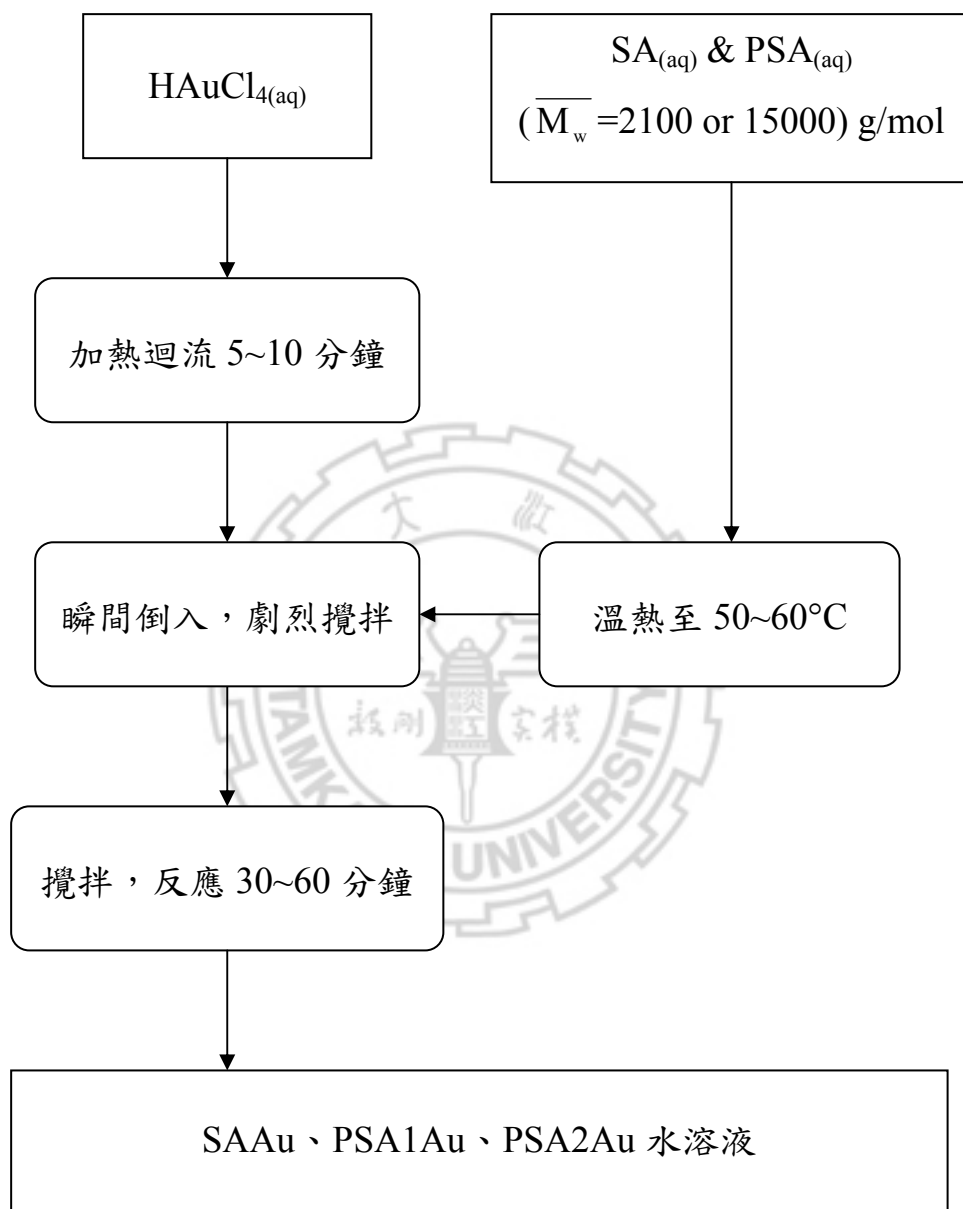


圖 3-1 製備 SAAu、PSA1Au、PSA2Au 實驗流程圖

3.2.2 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物與甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸鈉共聚物的製備

圖 3-2 為甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物與甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸鈉共聚物之反應式，圖 3-3 為其實驗流程圖。

(A) 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物的製備

以四氫呋喃作為溶劑、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸為單體，2,2-偶氮雙異丁腈(AIBN)為起始劑，於 65°C 下反應 4 個小時。其中甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸的莫耳比依樣品不同而有所變動，分別為 8:2、6:4、4:6。反應停止後，以己烷作為非溶劑(non-solvent)析出所聚合之共聚物，再溶於少量的四氫呋喃中，再滴入己烷中析出以達到純化的目的。最後析出之產物以真空烘箱於 60°C 之下烘乾。

(B) 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸鈉共聚物的製備

將先前得到的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物以 1:40(w/w)的比例與水混合。根據共聚物中所含丙烯酸官能基的莫耳數漸漸加入適量的 0.5N 氫氧化鈉水溶液。之後反應 24 小時，以水反覆清洗數次以去除殘留之氫氧化鈉。過濾烘乾之後所得的產物，保存於防潮箱中。反應後的產物除 MS82 之外，MS64、MS46 皆溶於水中，無法做進一步的純化經廣用試紙測試，其 pH 值約為 8~9 呈弱鹼性。

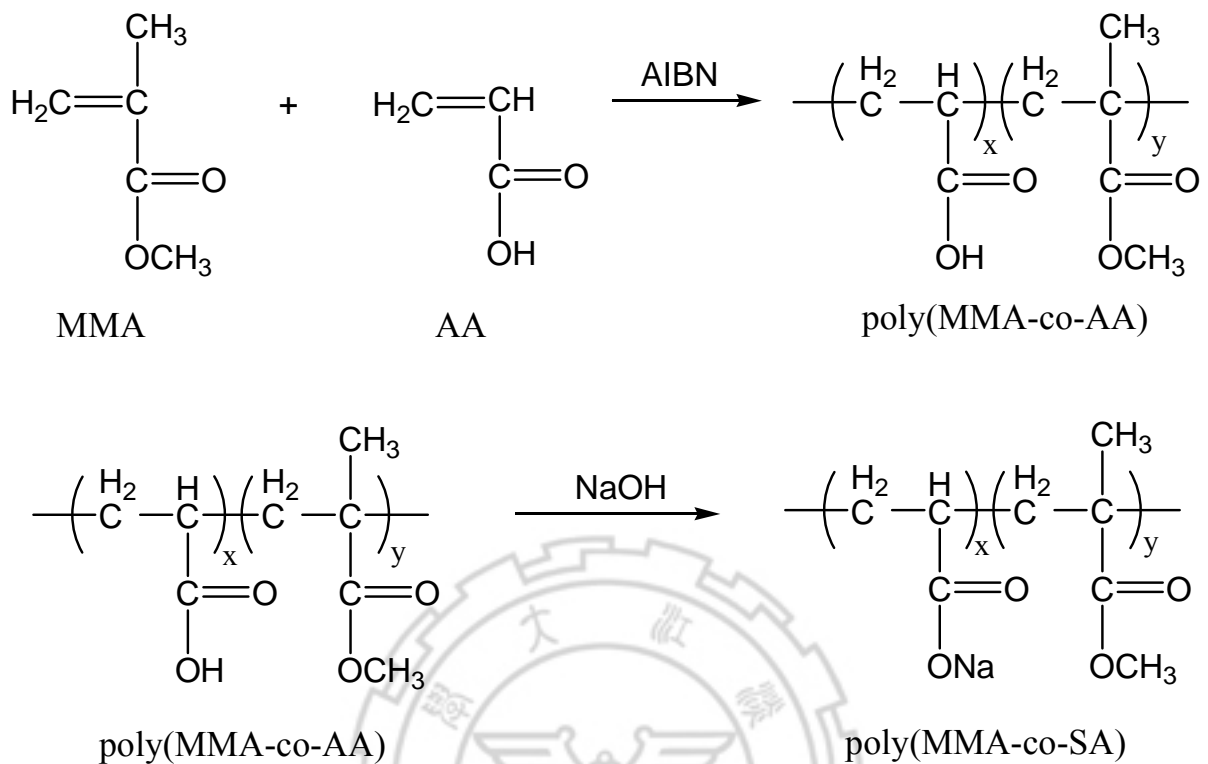


圖 3-2 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物與甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸鈉共聚物之反應式

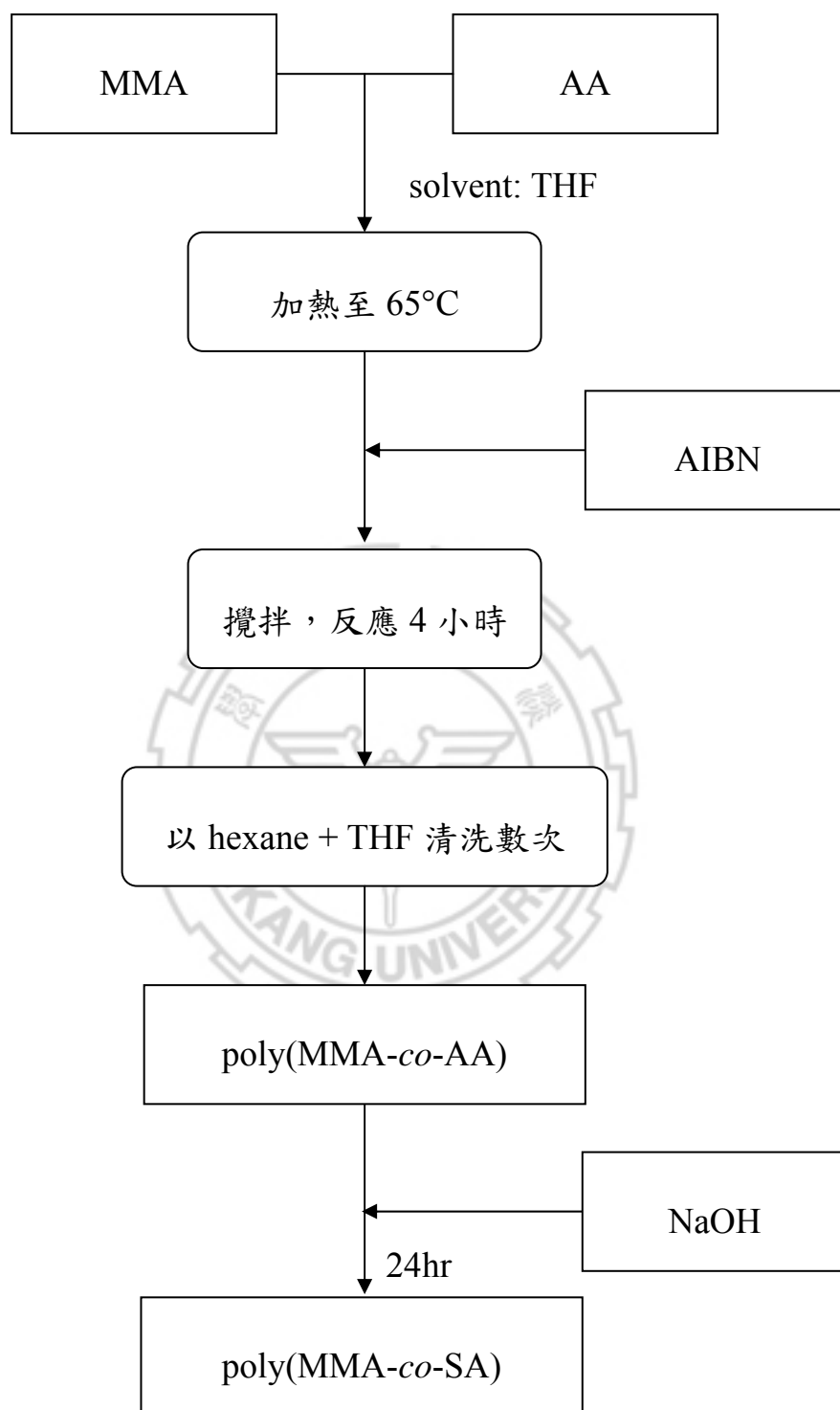


圖 3-3 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物與甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸鈉
共聚物實驗流程圖

3.2.3 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物-奈米金的製備

圖 3-4(A) 為甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物-奈米金反應流程圖。將適當濃度的 HAuCl_4 水溶液(含 0.091g HAuCl_4)加入已溶解於四氫呋喃的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物溶液中，金鹽與共聚物高分子的莫耳數比為 1:24.5，接著緩慢地加入還原劑三乙基硼氫化鋰，還原劑的量為 1.5ml。其中 THF 用量為 50ml，甲基丙烯酸甲酯丙烯酸共聚物為 5wt%。反應 1 小時之後，將紫色的高分子溶液以己烷作為非溶劑析出產物，再溶於少量的四氫呋喃中，再置於己烷中析出以達到純化的目的。產物以 4A 濾紙做抽氣過濾後，在真空下抽乾，溫度不超過 30°C 。烘乾之後所得的產物，保存於防潮箱中。

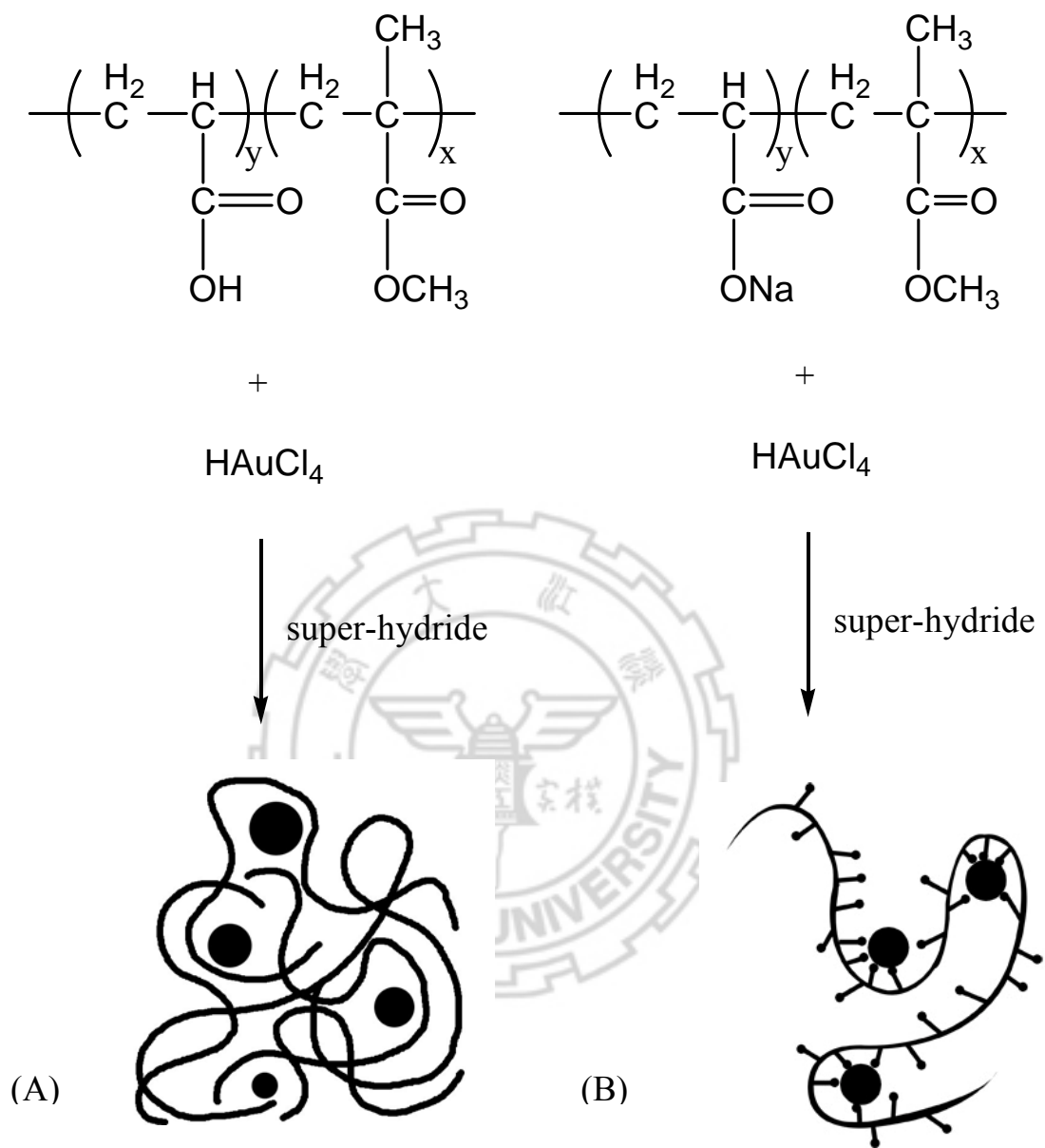


圖 3-4 (A) 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物-奈米金反應流程圖
 (B) 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸鈉共聚物-奈米金反應流程圖

3.2.4 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸鈉共聚物-奈米金的製備

圖 3-4(B)為甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸鈉共聚物-奈米金反應流程圖。

(A) MS82Au 的製備

將 HAuCl_4 水溶液(1ml, 45mM)加入已溶解於四氫呋喃加水(體積比為 5:3)的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸鈉共聚物溶液中，其中溶劑用量約為 80ml，甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物為 3wt%。接著緩慢地加入 1.5ml 之還原劑三乙基硼氫化鋰，反應時間 1 小時後將酒紅色的高分子溶液 (MS82Au) 儲存於室溫陰暗處。

(B) MS64Au 與 MS46Au 的製備

MS64、MS46 由於反應完即溶於水中，其奈米金的製備方法依照 PSA2Au 的步驟，以超純水稀釋成適當的濃度(MS64: 5ml, 0.7wt%; MS46: 22.5ml, 0.7wt%)使用。將金鹽(HAuCl_4)水溶液(60 ml, 1mM)配置好後放入反應器加熱至沸騰 5~10 分鐘，之後將聚丙烯酸鈉溶液倒入劇烈攪拌。反應時間約為 6 小時，產物呈澄清粉紅色(MS64Au)與不透明的紫紅色(MS46Au)，保存於室溫陰暗處。

3.3 實驗儀器

1. 傅立葉轉換紅外線吸收光譜(fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)

廠商：Nicolet 型號：Spectrometer 550

單位：淡江大學化學工程與材料工程學系

掃描範圍為 $4000\sim400\text{ cm}^{-1}$ 、掃描次數為 32 次、解析度 4 cm^{-1} 。將待測樣品的粉末與溴化鉀(KBr)混合，研磨之後固定於樣品座上進行掃描。若是高分子的樣品，可先以溶劑溶解(大約 2wt%)，滴在玻璃片上製成薄膜，脫下後固定於樣品座上進行掃描。

2. 紫外線穿透光譜儀(ultraviolet-visible spectroscopy, UV-vis.)

廠商：Shinadzu 型號：UV-01 1601

單位：淡江大學化學工程與材料工程學系

紫外線光譜儀可以用於鑑定奈米金是否有成功地被還原，溶液的樣本至於石英 cuvette 中；薄膜的樣本則塗佈於玻璃基材上，測量範圍 $250\sim820\text{nm}$ ，掃描速度為 240nm/min 。

3. 核磁共振儀(nuclear magnetic resonance, NMR)

廠商：Bruker

型號：Avance-600 MHz NMR

單位：淡江大學化學系

將共聚物高分子以 1wt %溶於重氯仿中。氫原子光譜掃描範圍為 0~15 ppm。

4. 元素分析儀(elemental analyzer, EA)

廠商：Heraeus

型號：VarioEL III-CHNS

單位：國立台灣大學貴重儀器中心

利用垂直式燃燒管，將欲分析之物質盛於錫金屬容器內，置於樣品自動供給器上，利用重力原理，投入 1150°C 左右高溫燃燒管中，在錫之助燃下使樣品燃燒溫度高達 1800°C，促使樣品完全燃燒，再經過銅還原處理後，生成之二氧化碳、水、氮氣混合物經過特殊之分離管分離後，可利用熱傳導偵檢器分別測定其含量，再經資料處理機運算，即可自動列計碳、氫、氮之重量百分比。

5. 穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope, TEM)

廠商：Hitachi

型號：H-7100

單位：國立台灣大學貴重儀器中心

將樣本滴在銅網上，再以濾紙吸去大部分的溶劑，微小的樣品會吸附於銅網上的碳膜。於 20kV 之加速電壓下約可觀察至數奈米的解析度。

6. 凝膠滲透層析儀(gel permeation chromatography, GPC)

廠商：Waters 型號：Waters 1515

單位：淡江大學化學工程與材料工程學系

使用的管柱為 AMERICAN POLYMER 的 AM GPC Gel，孔隙度為 100,000 Å；溶劑為四氫呋喃(THF)；以 RI 偵測器 Waters 2414 refractive index detector；幫浦為 Waters 1515；數據處理軟體為 Breeze。測試時管柱溫度為 40°C，differential refractometer 溫度為 35°C，樣品濃度為 0.5wt%，流速為 0.8ml/min。

7. 熱重分析儀(thermal gravimetric analysis, TGA)

廠商：TA Instruments 型號：TGA 2950

單位：淡江大學化學系

樣品取 10~20mg 置入白金盤中，於氮氣環境中從室溫以 10°C/min 的速率升溫至 800°C。裂解溫度(T_d)的為兩切線的交點，而最大裂解溫度(T_p)為其一次微分曲線的最大值。

8. 微分掃描熱卡儀(differential scanning calorimeter, DSC)

廠商：TA Instruments 型號：DSC 2920

單位：淡江大學化學工程與材料工程學系

稱取待測樣品 5~10mg 置入鋁製樣本盤中，在通氮氣的環境下以 10°C/min 的升溫速率，從 25°C 上升到 180°C，採用第二次升溫曲線(2nd run)的方式進行測量。

9. 平行光束 X-光繞射儀(X-ray diffractometer, XRD)

廠商：Bruker 型號：D8 Advance + Göbel mirror

單位：淡江大學化學工程與材料工程學系

操作電壓 40kV、操作電流 40mA，以 2°/min 由 10°~90°進行掃描。

10. 超純水製造機

廠商：Barnstead 型號：EASY pure LE

單位：淡江大學化學工程與材料工程學系

第四章、結果與討論

4.1 結構分析

4.1.1 元素分析

表 4-1 與表 4-2 分別為 MA82、MA64、MA46、MA82Au 與 MA64Au 元素分析的理論值與實驗值。由元素分析得知所合成的共聚合物得到的結果與理論計算相近。而壓克力高分子-奈米金奈米複合材料 MA82Au 和 MA64Au，碳的重量百分比遠低於理論值，而氫的重量百分比均高於理論值。對於此結果，將做進一步實驗了解是否有反應或吸附的現象。

表 4-1、各樣本元素分析理論值計算結果

	MA82	MA64	MA46	MA82Au	MA64Au
C	58.47%	56.75%	54.81%	57.42%	55.61%
H	7.67%	7.25%	6.77%	7.33%	6.69%
O	33.86%	35.99%	38.42%	33.25%	35.44%
Au	—	—	—	2%	2%

表 4-2、各樣本元素分析實驗值結果

	MA82	MA64	MA46	MA82Au	MA64Au
C	58.25%	57.12%	55.40%	41.16%	53.8%
H	7.91%	8.58%	8.36%	8.13%	8.96%
others	33.84%	34.30%	36.24%	50.71%	37.24%

4.1.2 核磁共振光譜 (NMR)

檢測 MA82 核磁共振的氫譜 (圖 4-1)，可以推測出聚合反應後甲基丙烯酸甲酯與丙烯酸於共聚物各自佔的莫耳分率。主要是利用甲基丙烯酸甲酯的 $-OCH_3$ ($\delta = 3.57$) 的化學位移與其它的 CH_2 作比對，最後推得所聚合的共聚物其甲基丙烯酸甲酯與丙烯酸的比例是 5.1:1。

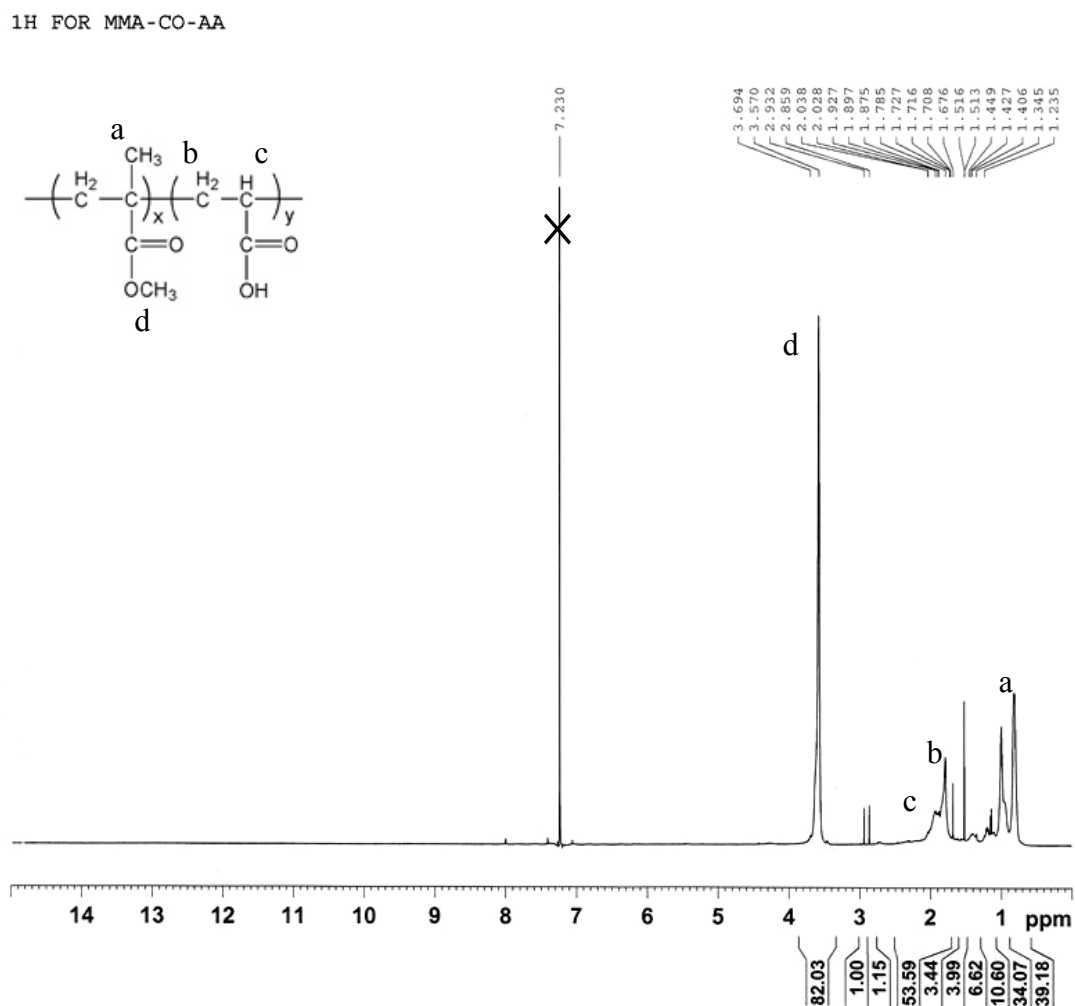


圖 4-1、MA82 核磁共振的氫譜。

4.1.3 FT-IR 光譜測試

圖 4-2 為 PMMA、MA82、MA64 和 MA46 的 FTIR 分析圖譜，藉由特性吸收峰的分析可以了解反應各個階段高分子結構上的變化情形。由圖 4-2 可見的官能基其特性吸收峰，其中 $1700\sim 1740\text{ cm}^{-1}$ 為 $\text{C}=\text{O}$ (carboxylic acid)， $1740\sim 1790\text{ cm}^{-1}$ 為 $\text{C}=\text{O}$ (carbonate)。由於共聚物中含有 carboxylic acid 故此 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰為兩者重疊，相較 PMMA 的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰(1730 cm^{-1})明顯變寬； 2953 cm^{-1} 為 $-\text{CH}_3$ ； $3400\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 為 OH 基的伸縮振動，於 MA82、MA64、MA46 皆有觀察到，可證明共聚物中含有丙烯酸 OH 基。而不飽和吸收 $\text{C}=\text{C}$ ， $\nu=1640\text{ cm}^{-1}$ 訊號已經很微弱，可知甲基丙烯酸甲酯與丙烯酸的單體已不存在共聚物中。

圖 4-3 為 MS82、MA82、MA82Au 和 PSA2100 的 FTIR 分析圖譜，MS82 官能基的吸收峰明顯的多出了一根 1577 cm^{-1} 丙烯酸鈉的吸收峰。由此可知，MA82 上的丙烯酸官能基確實經反應轉化為丙烯酸鈉官能基。故隨著丙烯酸官能基的增加，反應所得的丙烯酸鈉官能基越多，對水的溶解度也會越來越高。還原奈米金後的 MA82Au 與 MA64Au 也在 1570 cm^{-1} 出現一吸收峰，這表示奈米金在還原時有部

份的 COOH 轉化為 COO⁻。

表 4-3、所合成共聚物與奈米金主要官能基之特性吸收峰

Functional Group	Region (cm ⁻¹)	Intensity	comments
-CO ₂ ⁻ (carboxylic acid salt)	1540-1695	s	asym
C=O (carboxylic acid)	1700-1740	vs	
C=O (carboxylic ester)	1725-1750	vs	
-CH ₂ -	2915-2940	m-s	asym
-CH ₃	2950-2975	m-s	asym
-OH	3500-3650		



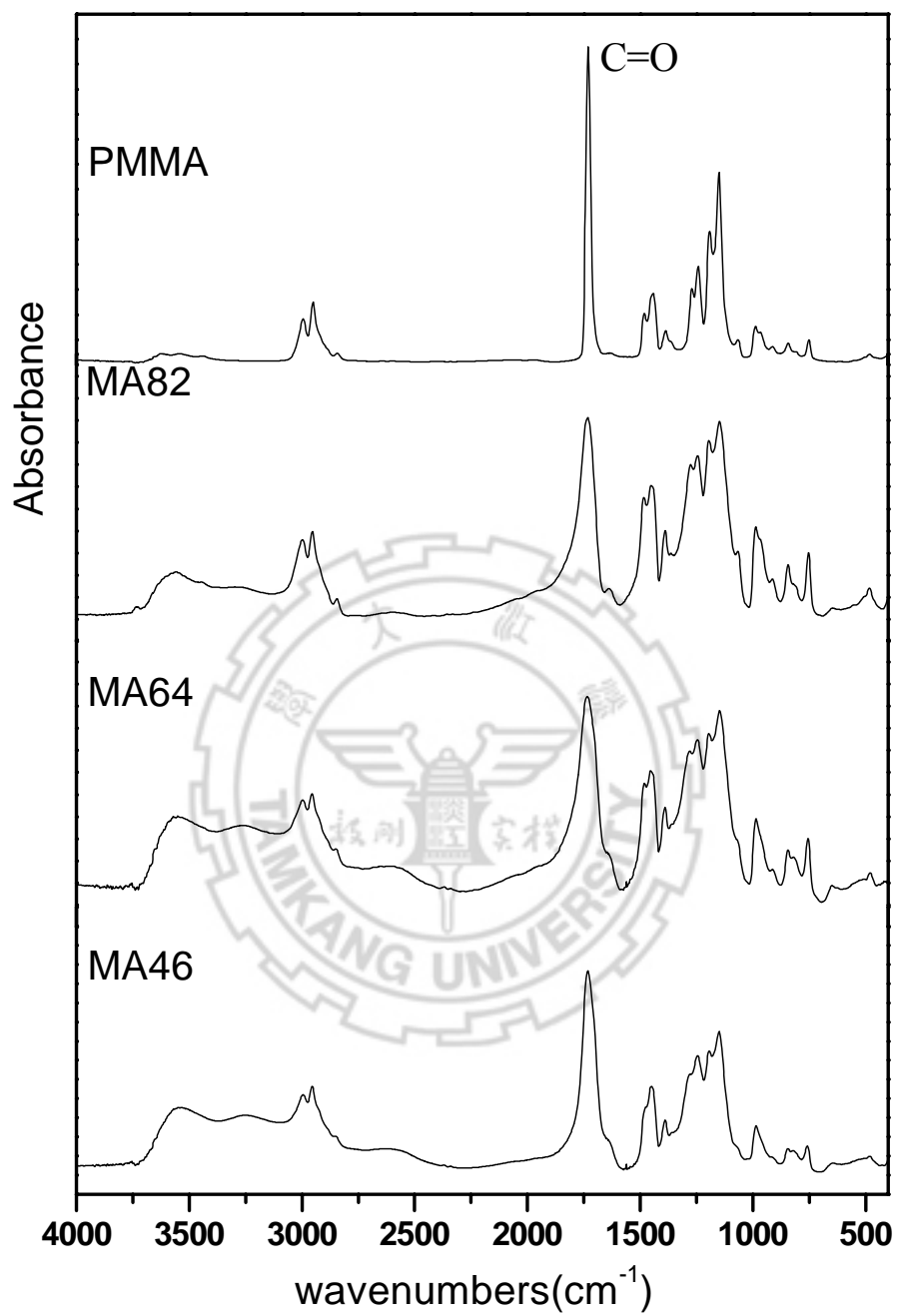


圖 4-2、PMMA、MA82、MA64 和 MA46 的 FTIR 圖譜。

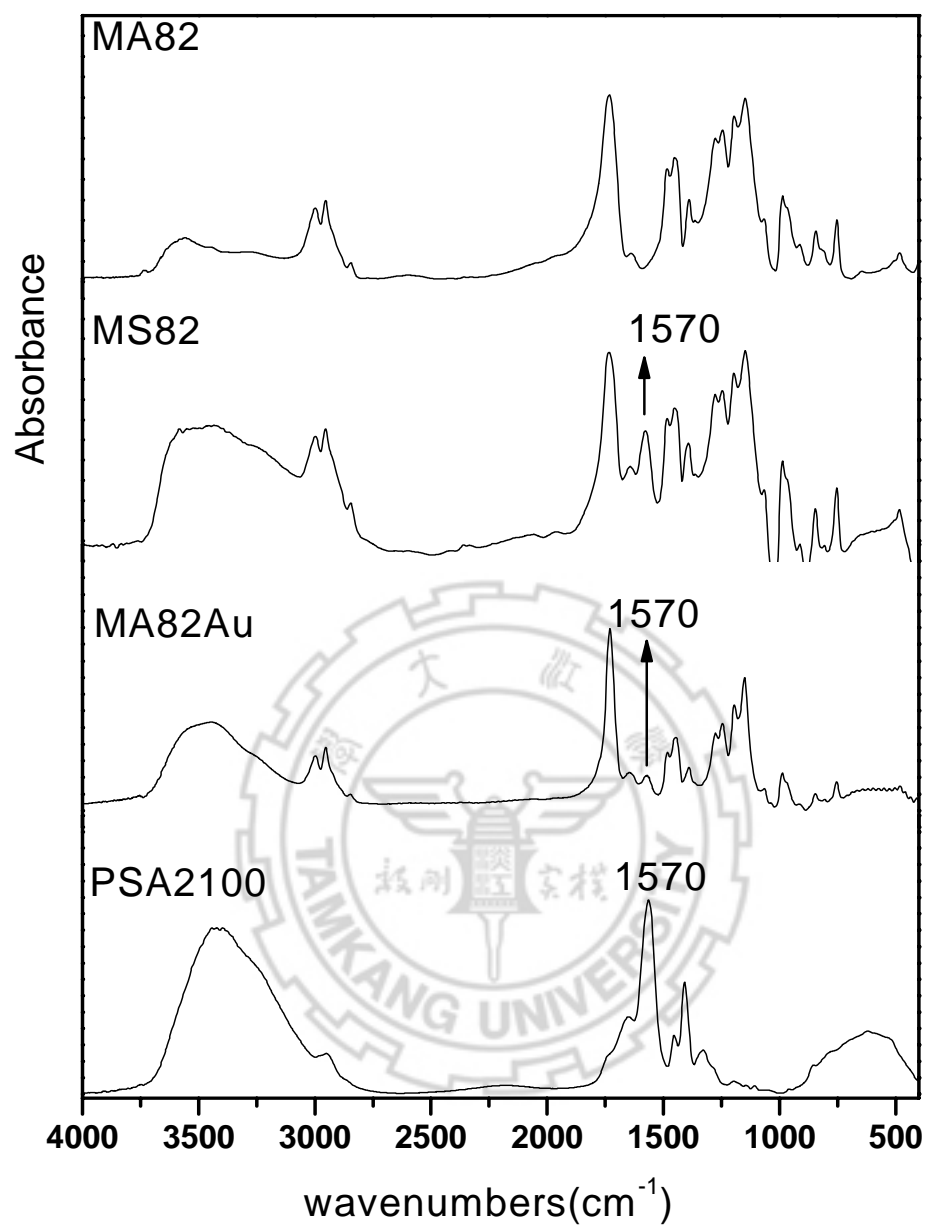


圖 4-3、MS82、MA82、MA82Au 和 PSA2100 的 FTIR 圖譜。

4.1.4 共聚物分子量分析

各組甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物與聚甲基丙烯酸甲酯之數目平均分子量(\overline{M}_n)、重量平均分子量(\overline{M}_w)與分子量分布指數(polydispersity index, PDI) 見表 4-2。

表 4-4、壓克力高分子之分子量

sample name	\overline{M}_w	\overline{M}_n	PDI.
PMMA	32000	12,000	2.67
MA82	31,000	14,000	2.21
MA64	11,000	4,000	2.75
MA46	16,000	6,000	2.67

4.2 粒徑分析

4.2.1 穿透式電子顯微鏡

透過穿透式電子顯微鏡，可以觀察到壓克力單體或高分子包覆奈米金顆粒的外觀還有其粒徑大小以及顆粒的分布情形等。圖 4-4 至圖 4-6 分別為 SAAu，PSA1Au 與 PSA2Au 以穿透式電子顯微鏡所拍攝到的奈米金顆粒。由圖顯示所製備的單體或高分子包覆奈米金顆粒皆為球形，但會有部份聚集的現象發生，其中又以 SAAu 較為明顯。由圖 4-4 可以看出奈米金顆粒被包覆於丙烯酸鈉中造成不規則形狀的凝聚。

透過穿透式電子顯微鏡所觀察 SAAu 的顆粒大小約為 15~40nm 不等，粒徑分佈較不均勻；PSA1Au 的顆粒大小大約為 25nm；PSA2Au 的顆粒大小大約為 50nm，皆與文獻相符合。由以上數據可以發現以小分子所還原的奈米金顆粒，可以得到比較小的顆粒但其粒徑分布較廣且較容易產生聚集，而以高分子還原的奈米金顆粒分布範圍較為均一且不容易產生聚集。而隨著高分子還原劑的分子量變大，奈米金顆粒的粒徑也會比較大。



圖 4-4、SAAu 的 TEM 圖（放大倍率：20,000 倍）。



圖 4-5、PSA1Au 的 TEM 圖（放大倍率：50,000 倍）。



圖 4-6、PSA2Au 的 TEM 圖（放大倍率：50,000 倍）。



4.2.2 粒徑分析

圖 4-7 至圖 4-10 為 SAAu、PSA1Au、PSA2Au 及 MS82Au 的粒徑分布，縱座標為訊號強度(intensity)，可以發現所有的樣品皆有兩個分布範圍。推測造成雙分布的原因是由於奈米金顆粒與保護劑之間形成一核殼結構，所以粒徑分析儀的雷射分別在奈米金的表面與高分子發生另一個散射而形成兩個粒徑分佈，分別為包覆於高分子中的奈米金與包覆奈米金的高分子。此外 SAAu 的粒徑則是有聚集的情況發生（由圖 4-4 TEM 圖），所以也造成了兩個粒徑分佈。粒徑分析儀與穿透式電子顯微鏡的結果，如表 4-5 所示。由粒徑分析儀所測得之高分子包覆奈米金顆粒較 TEM 觀察稍大，可能原因為 TEM 樣品為固態而粒徑分析樣品為液態，高分子在溶液中有溶劑造成的澎潤效應，故粒徑變大。

表 4-5、粒徑分析結果

sample	<u>Zetasizer nano zs</u>		<u>TEM</u>
	peak 1 (nm)	peak 2 (nm)	(nm)
SAAu	4.23	47.9	15~40
PSA1Au	2.99	41.8	~20
PSA2Au	11.0	67.8	~50
MS82Au	34.6	114.4	—

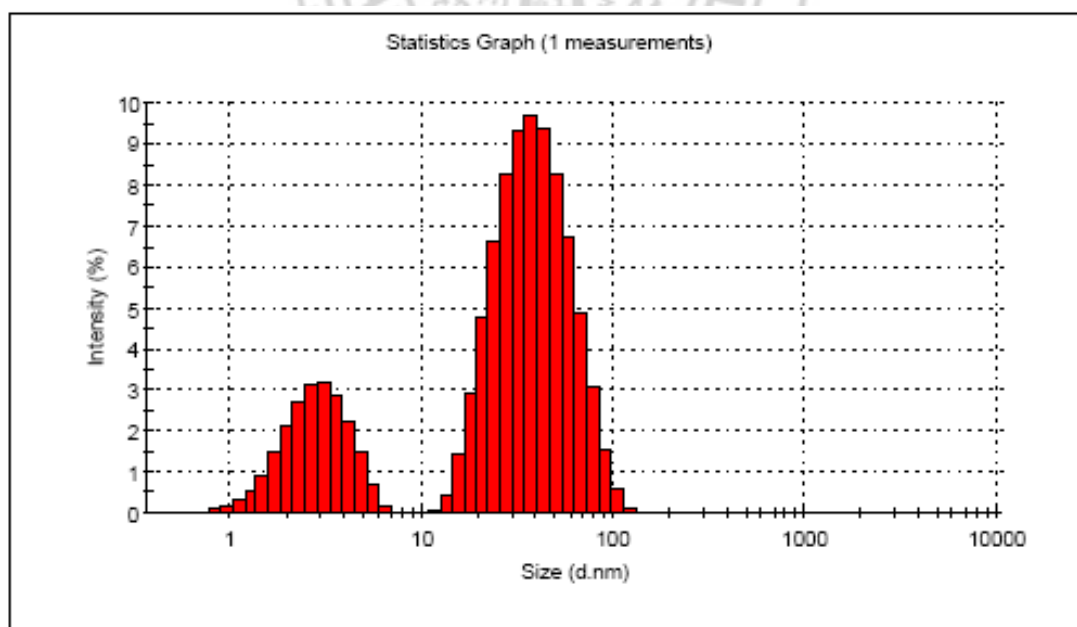


圖 4-7、SAAu 的粒徑分布圖。

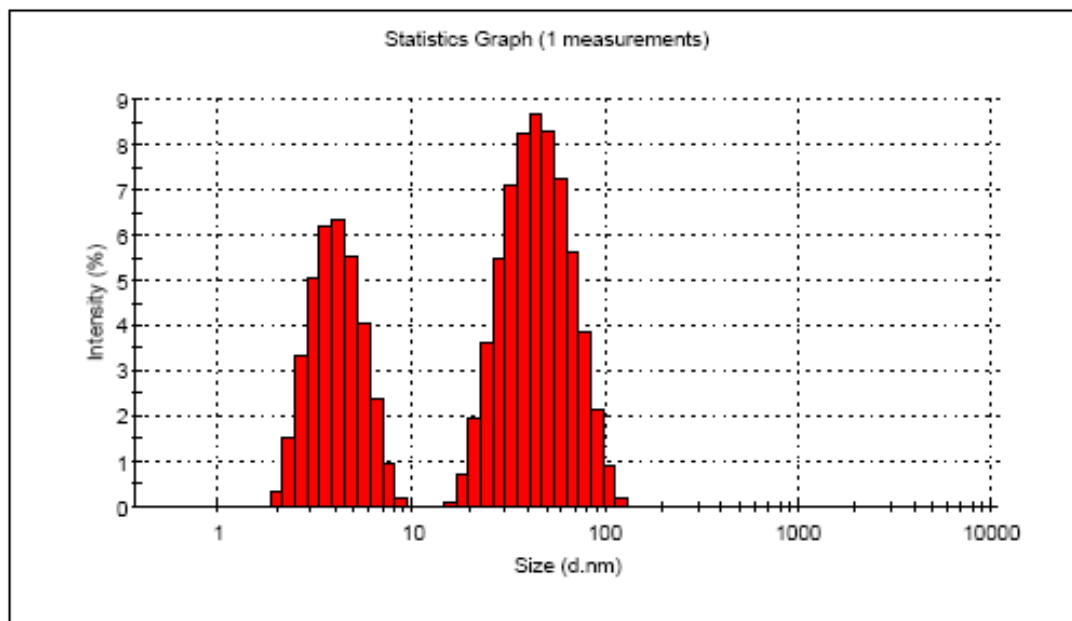


圖 4-8、PSA1Au 的粒徑分布圖。

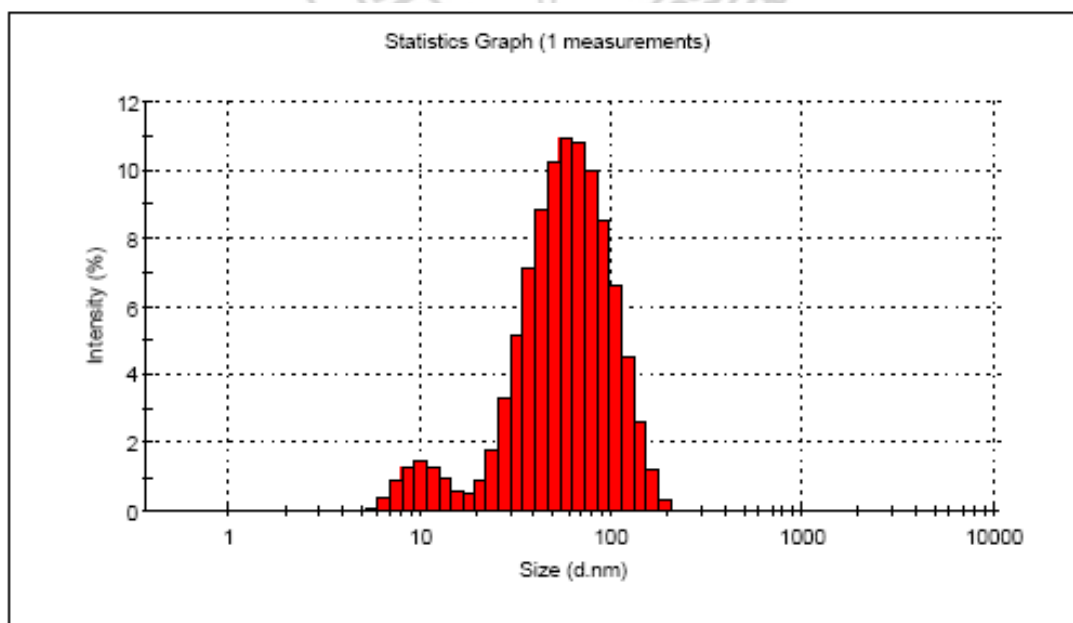


圖 4-9、PSA2Au 的粒徑分布圖。

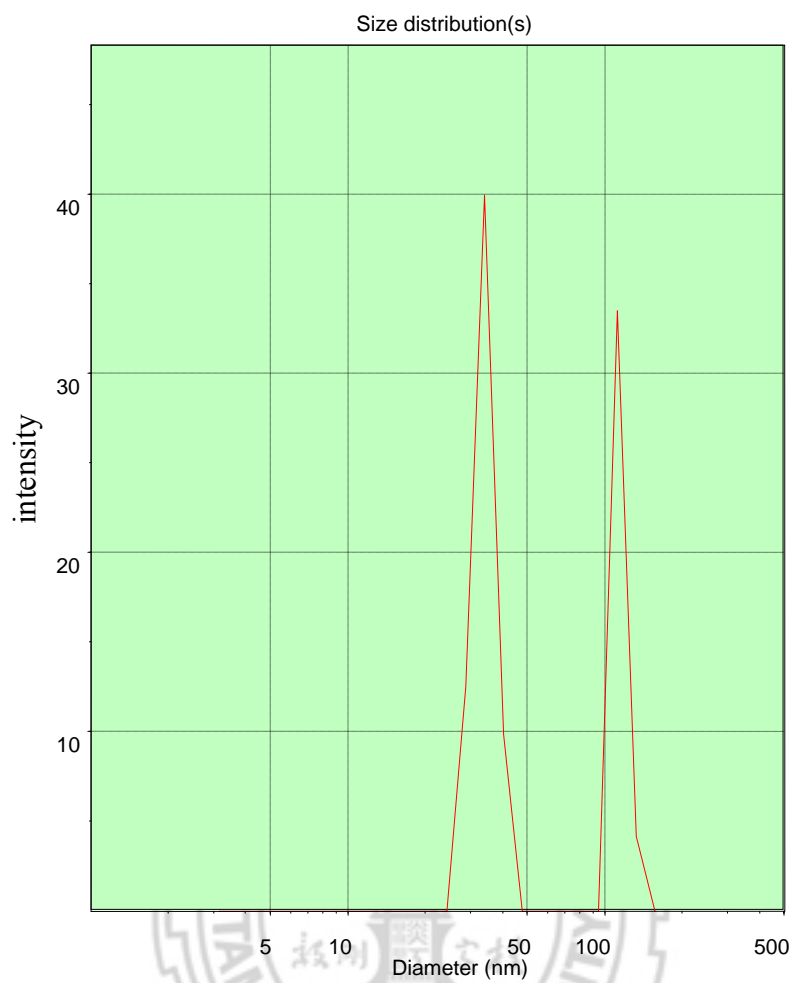


圖 4-10、MS82Au 的粒徑分布圖。

4.2.3 X 光繞射分析儀

將粉末狀的樣本 MA82Au 與 MA64Au 以 X 光繞射分析，其結果可發現金的繞射特徵吸收峰(111)、(200)、(220)、(311)，其結構為面心立方(face-centered cubic, FCC)[41]。並藉由下列公式可以推求奈米金顆粒的粒徑。

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta}$$

t：粒徑

λ：波長

$$\text{where } B = \frac{\pi}{180} (\omega \sqrt{\ln 4})$$

ω：半高寬

由 X 光繞射所求得的奈米金顆粒粒徑，MA82Au 為 115nm，MA64Au 為 94nm，由結果得知，丙烯酸官能基越多，越有利於小顆粒的奈米金顆粒形成。若比較 MA64Au 粉末與薄膜樣品 MA64Au^b，形成薄膜後其計算出奈米粒徑為 153 nm，表示製成薄膜之後亦會增加奈米金的粒徑。

表 4-6、X 光繞射之數據分析

sample	ω	B	t (nm)
MA82Au	0.60559	0.012445	115.0011
MA64Au	0.72409	0.01488	94.2447
MA64Au-film	0.44412	0.009127	153.6559

4.3 光學性質

4.3.1 紫外光-可見光光譜分析

金奈米粒子在吸收光譜中有一特性吸收波帶，為表面電漿共振波帶 (surface plasma resonance, SPR)，通常與粒子的形狀和大小有關，在本研究中以紫外光-可見光光譜儀分析奈米金顆粒表面電漿共振所造成的吸收。所合成的奈米金，SAAu、PSA1Au、PSA2Au、MA82Au、MA64Au、MS82Au、MS64Au與MS46Au在520~570nm均有一吸收峰，故証明其為奈米及金顆粒，在此範圍之最大吸收值 λ_{\max} 列於表4-7，原始圖於附錄C。

比較以單體 SA 及兩種分子量 PSA 所製備的奈米金，可以發現以相同保護劑（皆為丙烯酸鈉）所製備的奈米金其吸收位置隨其粒徑變大而有紅移(red shift)的現象發生，此結果與粒徑分析的結果相同。而對於以不同溫度下製備奈米金，圖 4-11 為 SAAu 分別於 60°C 與沸騰的環境之下合成的奈米金其紫外光-可見光吸收光譜。結果顯示以丙烯酸鈉直接還原金鹽所合成的奈米金，於高溫之下較有利於小顆粒的奈米金形成。

由 MA82Au、MS82Au、MA64Au 與 MS64Au 的最大吸收位置，可知 MA82Au(THF) 的奈米金粒徑小於 MS82Au(THF)，而 MA64Au(THF) 與 MS64Au（水中，直接）則是相同。以上結果由於方法、溶劑與其共聚物官能基皆有所差異，不適合單純以最大吸收位置比較奈米金大小，但是就 MA82Au、MS82Au 與 MA64Au 的最大吸收位置可知，共聚物官能基的種類影響力比官能基的莫爾比大。圖 4-13 為 MS64Au（水中）有添加還原劑與無添加還原劑的情形，結果顯示兩者的吸收位置相同，僅吸收強度隨著濃度降低而變弱，表示以 MS64 於水溶液中不添加還原劑可直接還原奈米金。

由比較在溶液中與形成薄膜後的奈米金大小，由圖 4-12 MA64Au 溶液與薄膜的狀態下的紫外光-可見光吸收光譜，發現成膜後皆會造成吸收位置的紅移，表示會造成奈米金顆粒的凝聚，此現象與 X 光繞射結果相符。

表 4-7、製備之奈米金 UV-vis.吸收光譜之最大吸收位置

sample	Max. abs (nm)
SAAu ^a	541
SAAu ^c	558
PSA1Au ^a	530
PSA2Au ^a	542
MA82Au	518
MA64Au	520
MA82Au ^b	540
MA64Au ^b	552
MS82Au	527
MS64Au	520
MS64Au ^a	519
MS46Au ^a	569

a：還原奈米金未使用 super-hydride 還原劑。

b：樣品以薄膜的形態進行量測。

c：還原奈米金的反應溫度為 60°C。

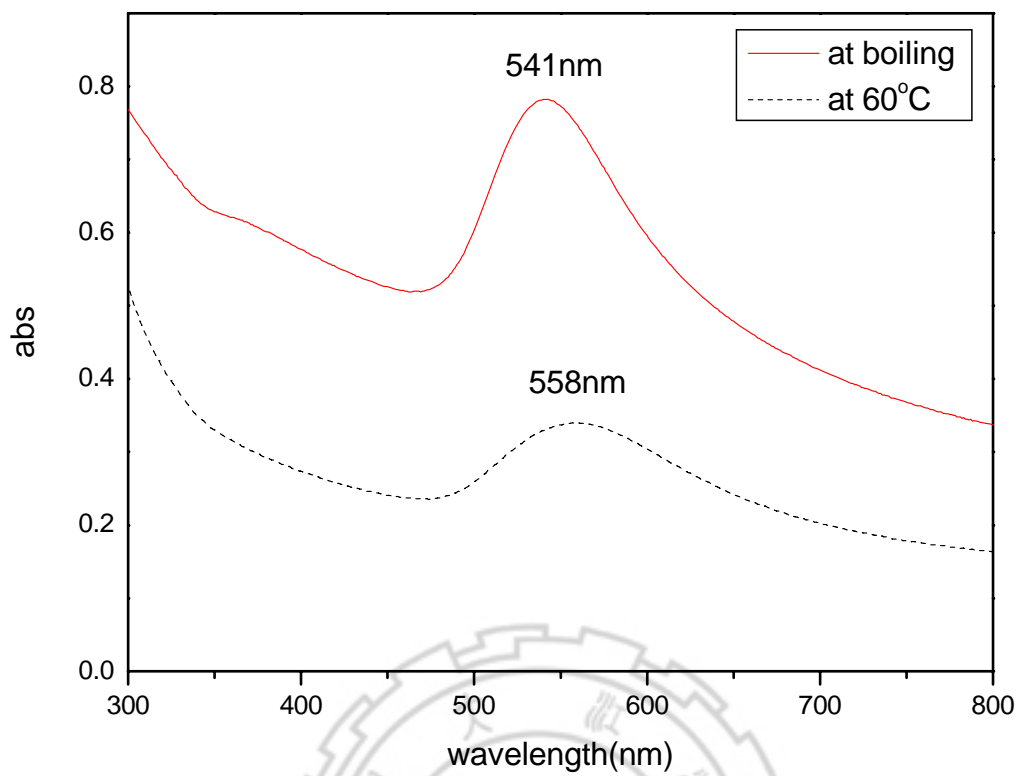


圖 4-11、SAAu 不同反應溫度之奈米金樣本之 UV-vis 吸收光譜。

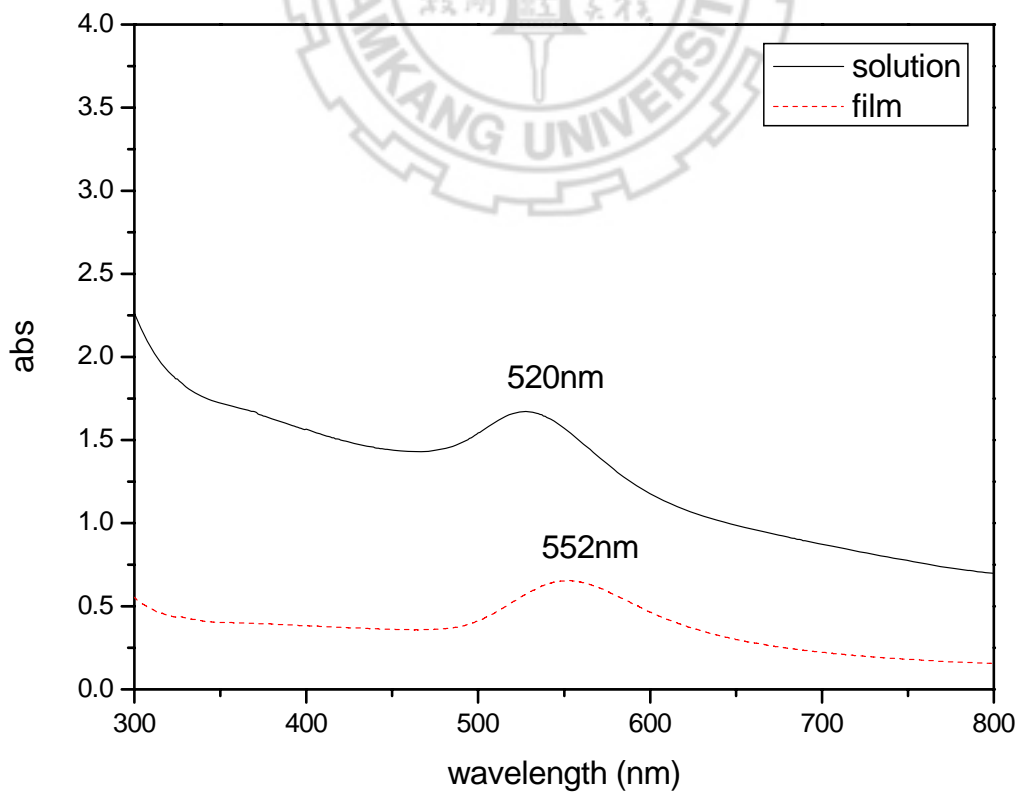


圖 4-12、MA64Au 之 UV-vis 吸收光譜。

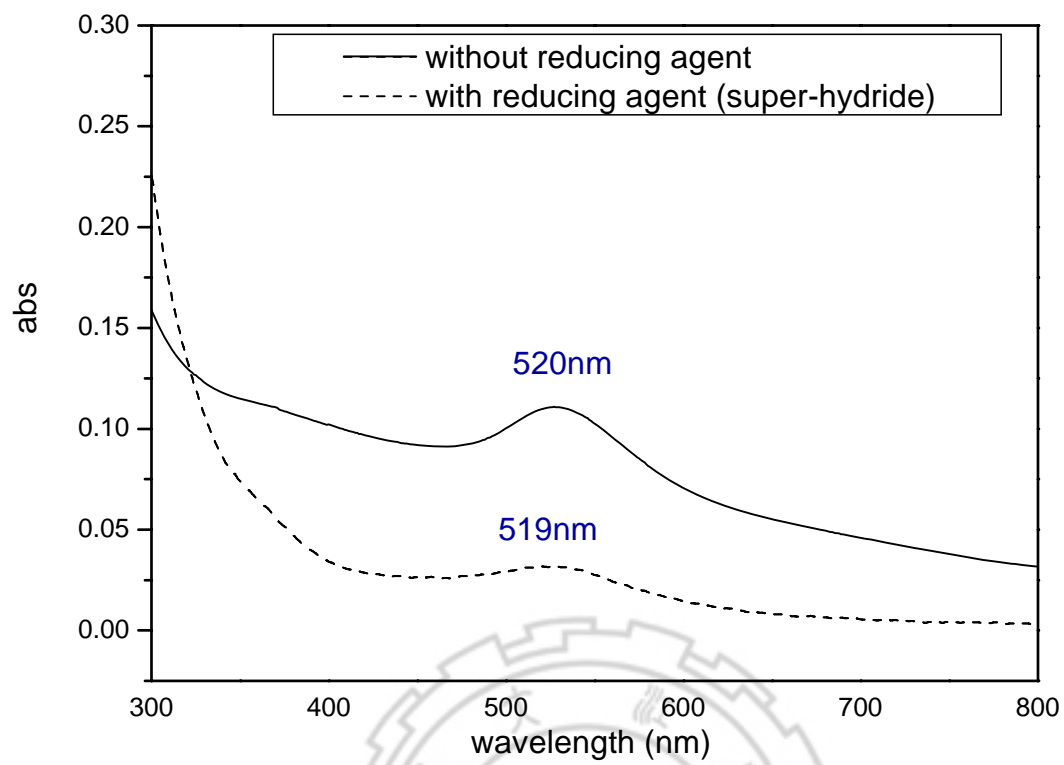


圖 4-13、比較 MS64Au 有無添加還原劑之 UV-vis 吸收光譜。

4.4 熱性質分析

4.4.1 微分掃描熱卡儀

所製備的共聚合物及其包覆奈米金，其原始圖譜置於圖 4-14 與圖 4-15，其 T_g 列於表 4-8。

文獻中聚甲基丙烯酸甲酯與聚丙烯酸的玻璃轉移溫度差不多 (105°C 與 106°C)，因此所測得共聚高分子(MA82、MA64 與 MA46) 的玻璃轉移溫度均落於合理的範圍內($105\sim 109^{\circ}\text{C}$)。而文獻中聚丙烯酸鈉的玻璃轉移溫度為 230°C [45]，觀察 MS82 可以發現其玻璃轉移溫度只有一個，證明共聚物為隨機方式排列(random copolymers)。且玻璃轉移溫度由 106°C 增加到 130°C ，相當接近以內插共聚物組成所求得的溫度。

由於含奈米金的樣本於高溫環境之下會造成奈米金顆粒的凝聚甚至奈米金有可能從保護劑上脫落，故做二次升溫曲線所得的數據僅反應與金摻合之共聚物的熱分析。其中 MA82 製成的奈米金樣品 MA82Au 之玻璃轉移溫度上升（由 106°C 上升至 133°C ）。

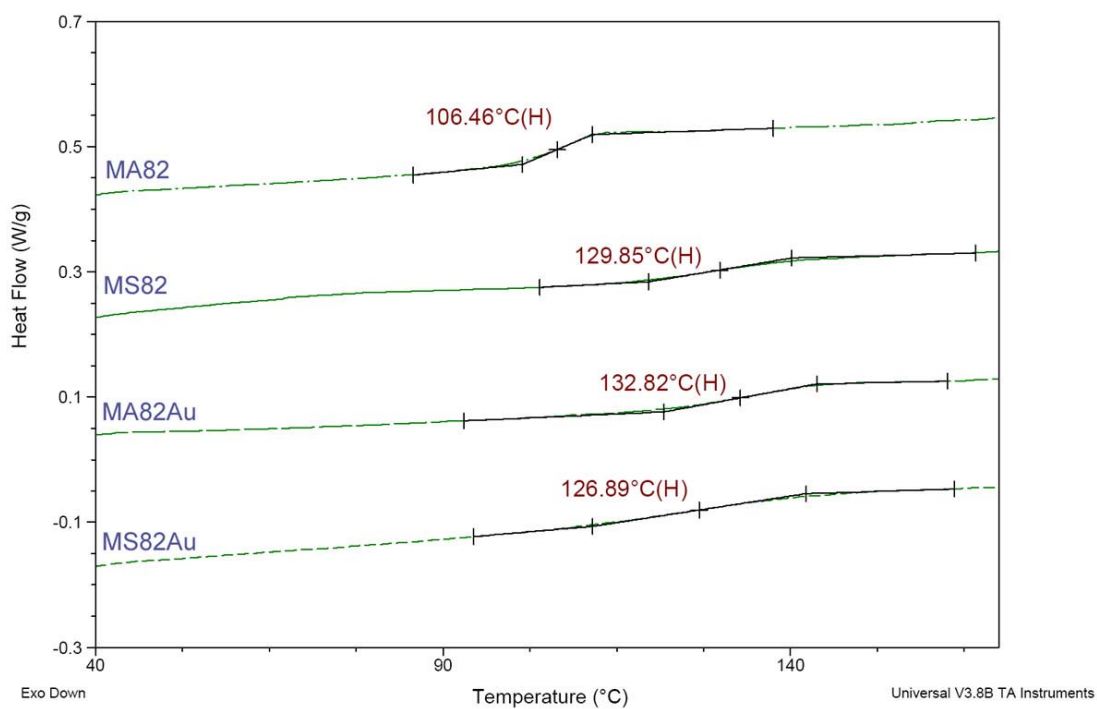


圖 4-14、MA82、MS82、MA82Au 和 MS82Au 的 DSC 圖。

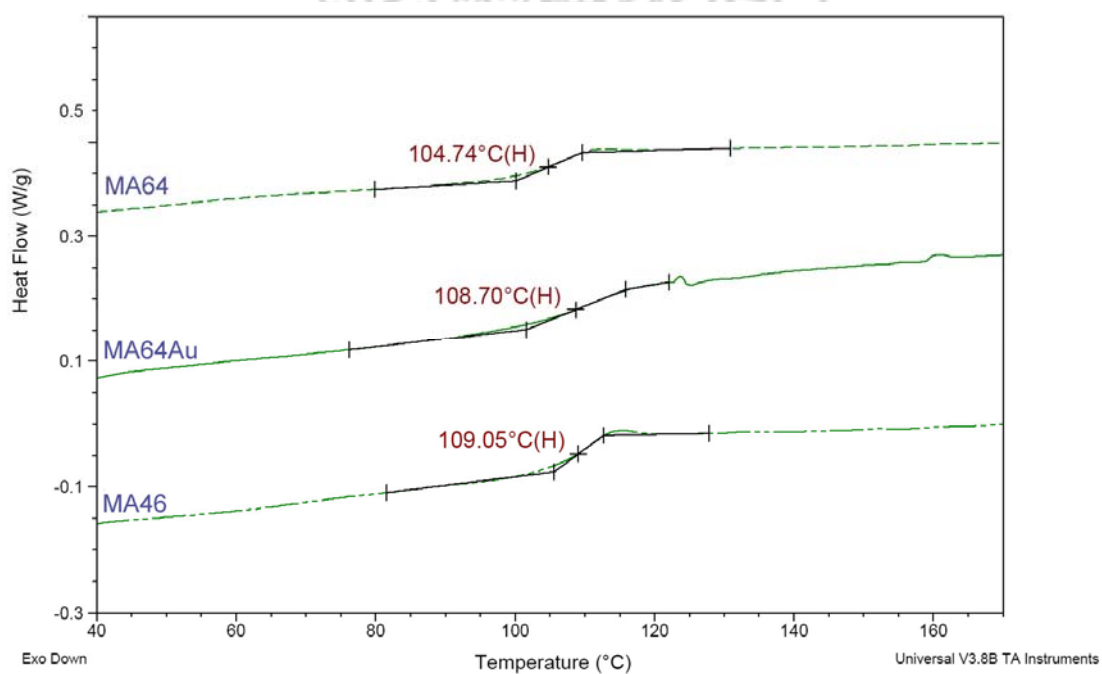
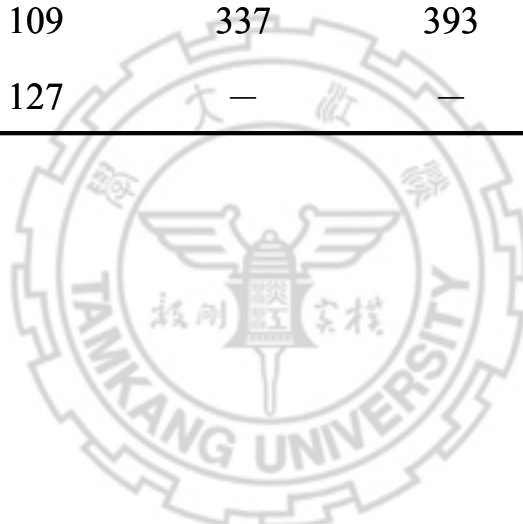


圖 4-15、MA64、MA64Au 和 MA46 的 DSC 圖。

表 4-8、製備之共聚物及高分子包覆奈米金之熱分析數據

sample	T _g (°C)	T _d (°C)	T _p (°C)	residual (wt%)
MA82	106	379	430	0
MA64	105	354	399	0
MA46	109	336	382	0
MS82	130	360	406	6.4
MA82Au	133	343	403	5.9
MA64Au	109	337	393	2.8
MS82Au	127	—	—	—



4.4.2 熱重損失分析

將所製備的共聚物與其包覆奈米金作熱重分析，其裂解溫度(T_d)、最大裂解溫度(T_p)與殘留率整理於表 4-8，其原始圖見附錄圖 E1 至圖 E7。

由 MA82、MA64 與 MA46 的裂解溫度可發現隨著丙烯酸的比例越高，裂解溫度與最大裂解溫度越低。MS82 的殘留量(6.35 wt%)比 MA82 (0.02wt%)來的高，顯示丙烯酸有轉化為丙烯酸鈉。而 MS82 與 MA82 相比，熱裂解溫度有下降的趨勢但下降溫度不大(12°C)，顯示氫氧化鈉並不會明顯地造成共聚物的水解。

由表 4-8 可知含有奈米金的樣品 (MA82Au 與 MA64Au)，與相對應的共聚物相比摻入奈米金之後造成裂解溫度提前。如 MA82 的裂解溫度為 379°C，成為 MA82Au 後裂解溫度降為 343°C，此現象與第二章利用高分子為還原劑或保護劑製備高分子包覆奈米金的文獻相符，如圖 4-16 所示 [14,19]。含金樣品 (MA82Au 與 MA64Au，5.9 與 2.83 wt%) 的殘留量都明顯高於共聚物 (MA82 與 MA64，1.11 與 1.67 wt%)，由此可證實奈米金顆粒成功的被還原並包覆於甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸鈉共聚物之中，如圖 4-16 與圖 4-17。

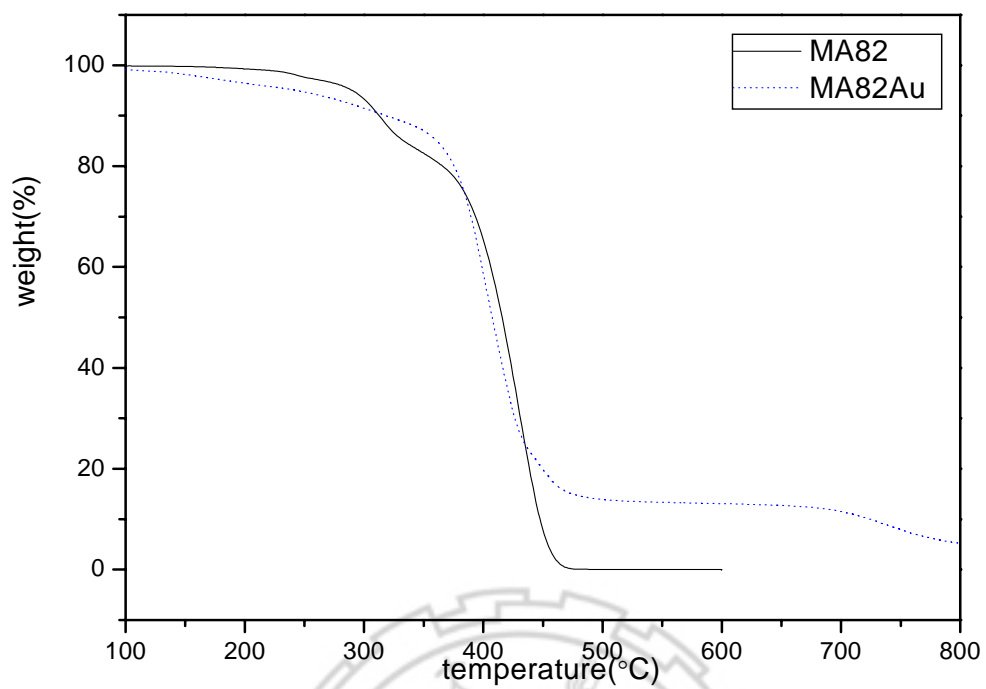


圖 4-16、MA82 與 MA82Au 一系列的 TGA

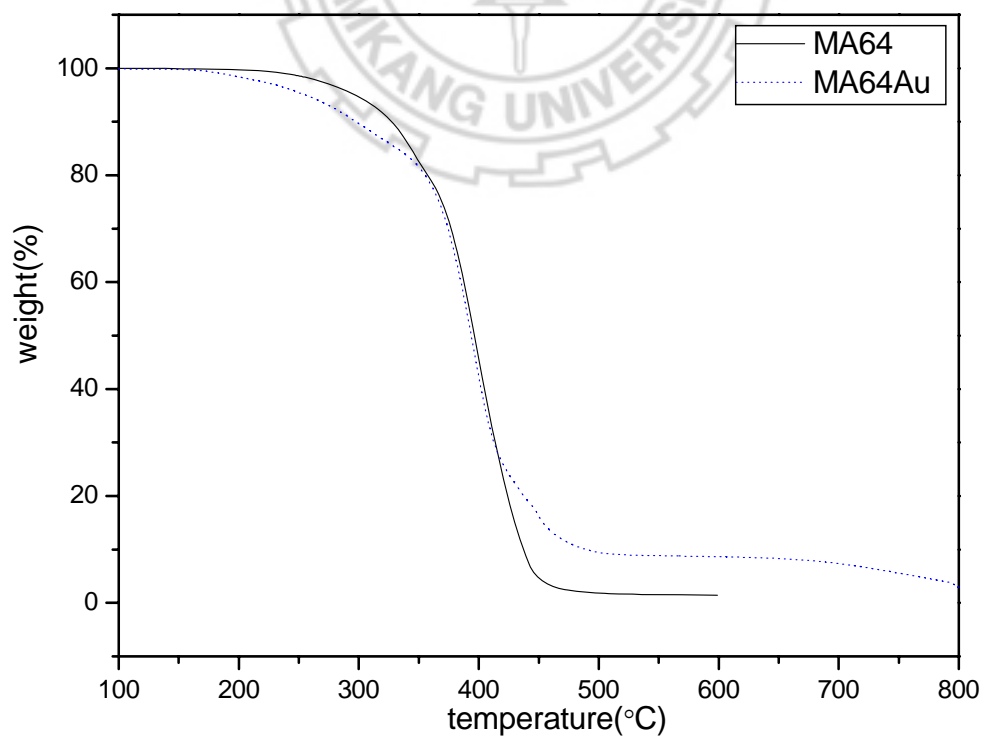


圖 4-17、MA64Au 一系列的 TGA

第五章、總結

1. 本研究中，已成功聚合不同莫耳比例的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物與甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸鈉鹽共聚物，藉由 EA、NMR、FTIR、DCS 與 TGA 分析可知，所合成的共聚物結構正確，且甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物的鈉鹽化反應並不會造成共聚物水解。
2. 本研究中，已成功的利用丙烯酸鈉與聚丙烯酸鈉合成包覆奈米金。藉由 TEM 與粒徑分析的結果，以高分子（PSA2,100 與 PSA15,000）所製備的奈米金顆粒粒徑分佈較為狹窄，而小分子(SA)製備的奈米金有凝聚的現象發生，粒徑分佈較廣。而分子量越大，所製備的奈米金顆粒越大。
3. 本研究中，已成功的利用甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物與甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸鈉共聚物合成包覆奈米金。其可見光區 520~570 之間具有一最大吸收峰，可確定其為奈米金結構。以相同保護劑所包覆的奈米金其吸收位置隨奈米金顆粒變大而有紅移的現象發生。由 UV-vis.與 XRD 結果可以發現高分子包覆的奈米金成膜後皆會造成吸收位置的紅移，表示形成薄膜後會造成奈米金顆粒的

凝聚。

4. MA82 製成的奈米金樣品 MA82Au 之玻璃轉移溫度上升；由 MS82 製成的奈米金樣品 MS82Au 之玻璃轉移溫度微幅變化不大。含有奈米金的樣品，與相對應的共聚物相比摻入奈米金之後造成裂解溫度提前。



第六章、未來研究方向

1. 不同分子量的 poly(MMA-co-AA)與 poly(MMA-co-SA)共聚物，對奈米金的製備、大小、結構與各項性質的探討及對壓克力高分子-奈米金複合材料的製備、結構與各項性質的影響。
2. 不同 poly(MMA-co-AA) 與 poly(MMA-co-SA) 共聚物與金鹽 HAuCl_4 比例，對奈米金的製備、大小、結構與各項性質的探討及對壓克力高分子-奈米金複合材料的製備、結構與各項性質的影響。



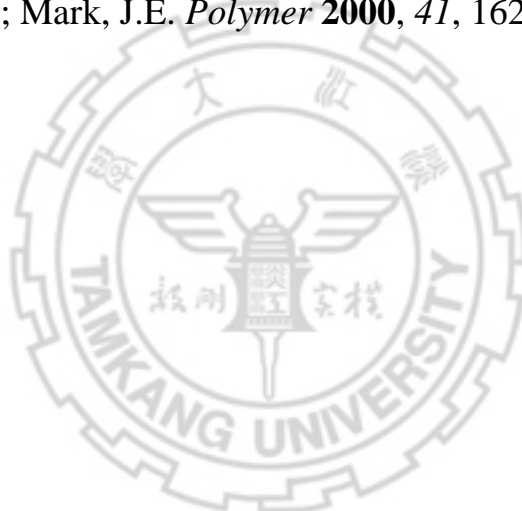
參考文獻

- [1] 張立德，奈米材料，五南文化事業，台北市，**2002**
- [2] Turkevitch, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55-75.
- [3] Yonezawa, T.; Kunitake, T. *Practical Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **1999**, *149*, 193
- [4] Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 801
- [5] Hostetler, M. J.; Wingate, J. E.; Zhong, C.-J.; Harris, J. E.; Vachet, R. W.; Clark, M. R.; Londono, J. D.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Wignall, G. D.; Glish, G. L.; Porter, M. D.; Evans, N. D.; Murray, R. W. *Langmuir* **1998**, *14*, 17.
- [6] Hostetler, M. J.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4212.
- [7] Ingram, R. S.; Hostetler, M. J.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9175.
- [8] Templeton, A. C.; Hostetler, M. J.; Kraft, C. T.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1906.
- [9] Brust, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Kiely, J. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1655.
- [10] Green, M.; O'Brien, P. A. *Chem. Commun.* **2000**, 183.
- [11] Weare, W. W.; Reed, S. M.; Warner, M. G.; Hutchison, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12890.
- [12] Maye, M. M.; Chun, S. C.; Han, L.; Rabinovitch, D.; Zhong, C.-J. *J.*

- Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4958.
- [13] Hayat, M. A. *Colloidal Gold, Principles, Methods and Applications*; Academic Press: New York, 1989.
- [14] Walker, C. H.; St John, J. V.; Wisian-Neilson, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3846.
- [15] Corbierre, M. K.; Cameron, N. S.; Sutton, M.; Mochrie, S. G. J.; Lurio, L. B.; Ruhm, A.; Lennox, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10411.
- [16] Corbierre, M. K.; Cameron, N. S.; Lennox, R. B. *Langmuir* **2004**, *20*, 2867.
- [17] Shimmin, R. G.; Schoch, A. B.; Braun, P. V. *Langmuir* **2004**, *20*, 5613.
- [18] Gandubert, V. J.; Lennox, R. B. *Langmuir* **2005**, *21*, 6532.
- [19] Huang, H. M.; Chang, C. Y.; Liu, I. C.; Tsai, H. C.; Lai, M. K.; Tsiang, R. C. C. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4710.
- [20] Spatz, J. P.; Roescher, A.; Möller, M. G. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 337-340.
- [21] Selvan, S. T.; Spatz, J. P.; Klock, H.-A.; Moller, M. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 132.
- [22] Jordan, R.; West, N.; Chou, Y.-M.; Nuyken, O. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1606.
- [23] Frankamp, B. L.; Uzun, O.; Ilhan, F.; Boal, A. K.; Rotello, V. M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 892.
- [24] Ohno, K.; Hoh, K.-M.; Tsuji, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8989.
- [25] Mandal, T. K.; Fleming, M. S.; Walt, D. R. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 3.

- [26]Kamata, K.; Lu, Y.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2384.
- [27]He, J.-A.; Valluzzi, R.; Yang, K.; Dolukhanyan, T.; Sung, C.; Kumar, J.; Tripathy, S. K. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3268.
- [28]Zhao, M.; Crooks, R. M. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3379.
- [29]Grohn, F.; Bauer, B. J.; Akpalu, Y. A.; Jackson, C. L.; Amis, E. J. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6042.
- [30]Zhou, Y.; Ma, C.; Itoh, H.; Naka, K.; Chujo, Y. A. *Chem. Lett.* **2002**, 1170.
- [31]Frankamp, B. L.; Boal, A. K.; Rotello, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15146.
- [32]Krasteva, N.; Besnard, I.; Guse, B.; Bauer, R. E.; Mullen, K.; Yasuda, A.; Vossmeier, T. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 551.
- [33]Park, J. H.; Lim, Y. T.; Park, O. O.; Kim, J. K.; Yu, J.-W.; Kim, Y. C. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 688.
- [34]Teranishi, T.; Kiyokawa, I.; Miyake, M. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 596.
- [35]Hsu, S.-H.; Chou, C.-W.; Tseng, S.-M. *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, 289, 1096.
- [36]Ge, Z.; Kang, Y.; Taton, T. A.; Braun, P. V.; Cahill, D. G. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 531.
- [37]Liu, F.-K.; Hsieh S.-Y.; Ko F.-H.; Chu T.-C. *Col. & Surf. A: Phys. Eng. A.* **2003**, *08*, 12
- [38]Hussain, I.; Brust, M.; Papworth, A. J.; Cooper, A. I. *Langmuir* **2003**, *19*, 4831
- [39]Kariuki, N.N.; Han, L.; Ly, N. K.; Patterson, M. J.; Maye, M. M.; Liu, G.; Zhong, C.-J. *Langmuir* **2002**, *18*, 8255
- [40]Youk, J. H. *Polymer* **2003**, *44*, 5053

- [41]Leff, D. V.; Ohara, P. C.; Heath, J. R.; Gelbart, W. M. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7036
- [42]Xu, C.; Eldada, L.; Wu, C.; Norwood, R. A.; Shacklette, L. W.; Yardley, J. T. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2701
- [43]Lee, L.-H.; Chen, W.-C. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1137
- [44]Liu, F.-K.; Hsieh, S.-Y.; Ko, F.-H. ; Chu, T.-C. ; Dai, B.-T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, *42* 4147
- [45]Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A. *Polymer handbook 4th ed.*, Wiley, New York, **1999**.
- [46]Mayer, A.B.A.; Mark, J.E. *Polymer* **2000**, *41*, 1629



附錄

A、傅立葉轉換紅外線吸收光譜

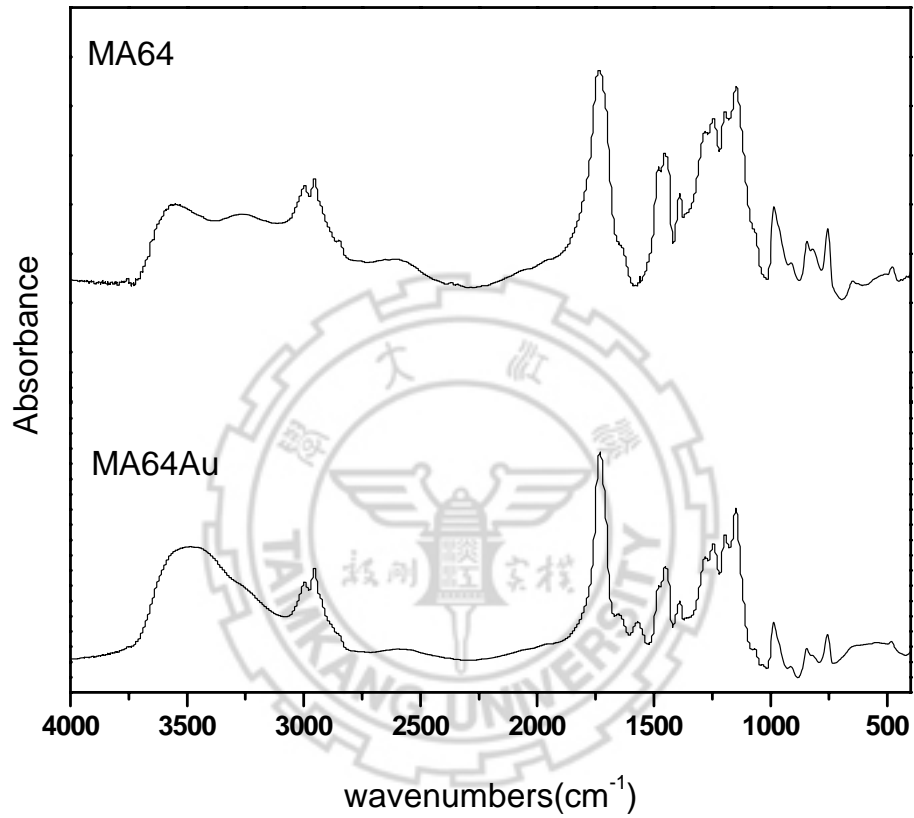


圖 A1、MA64 和 MA64Au 的 FTIR 圖譜。

B、X 光繞射分析

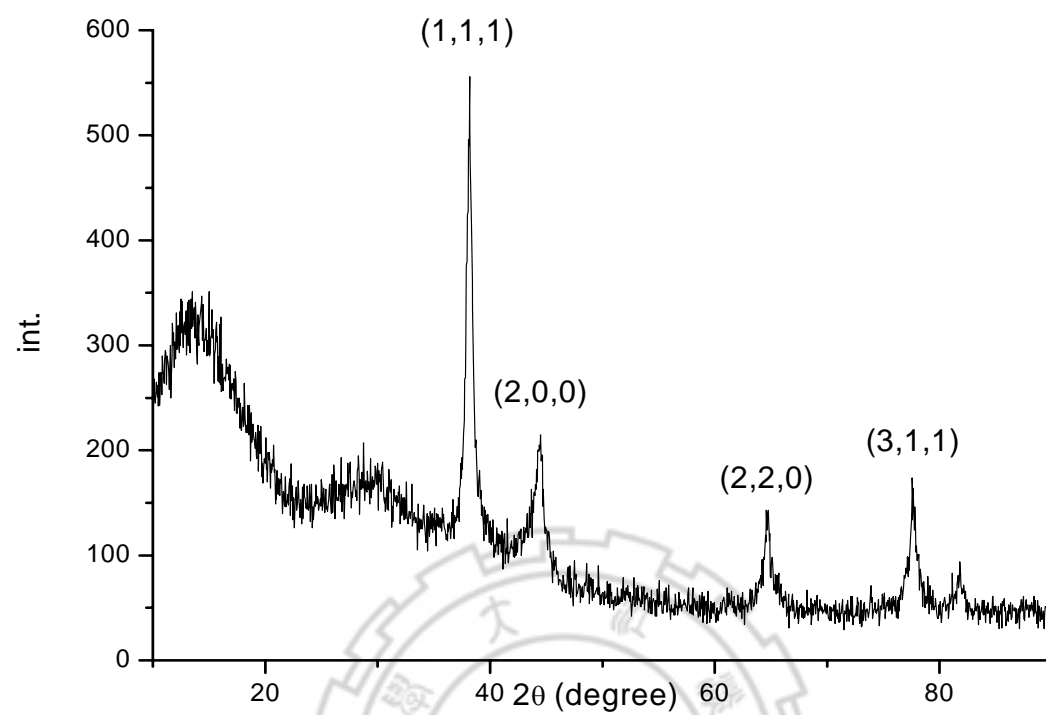


圖 B1、MA82Au 之 XRD 圖。

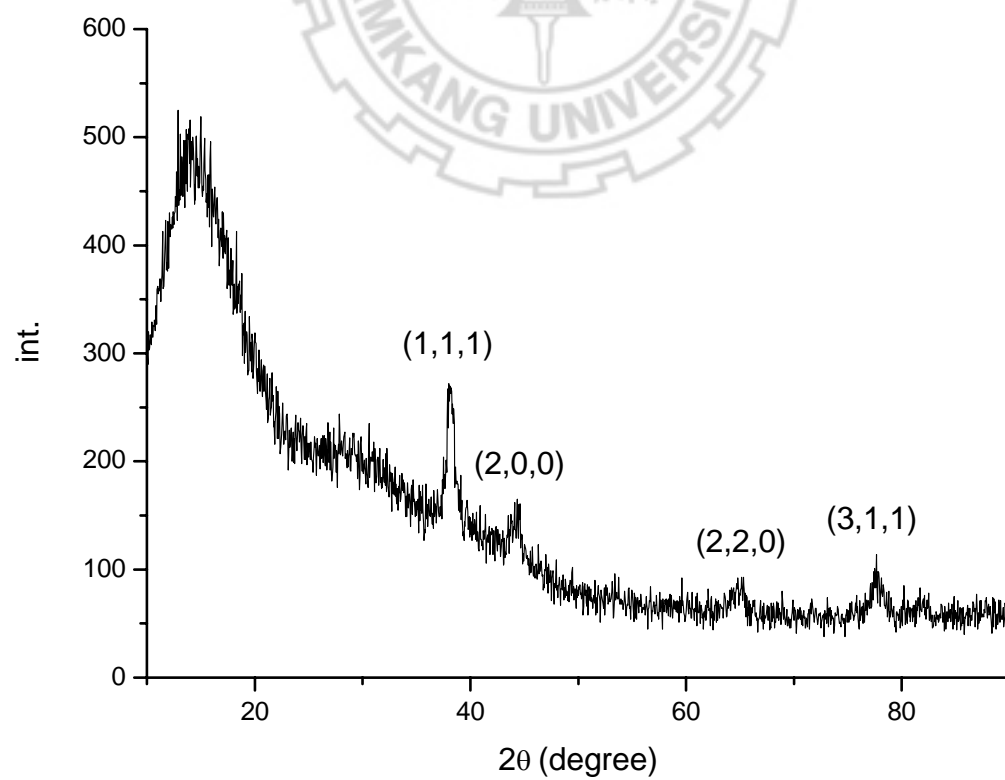


圖 B2、MA64Au 之 XRD 圖。

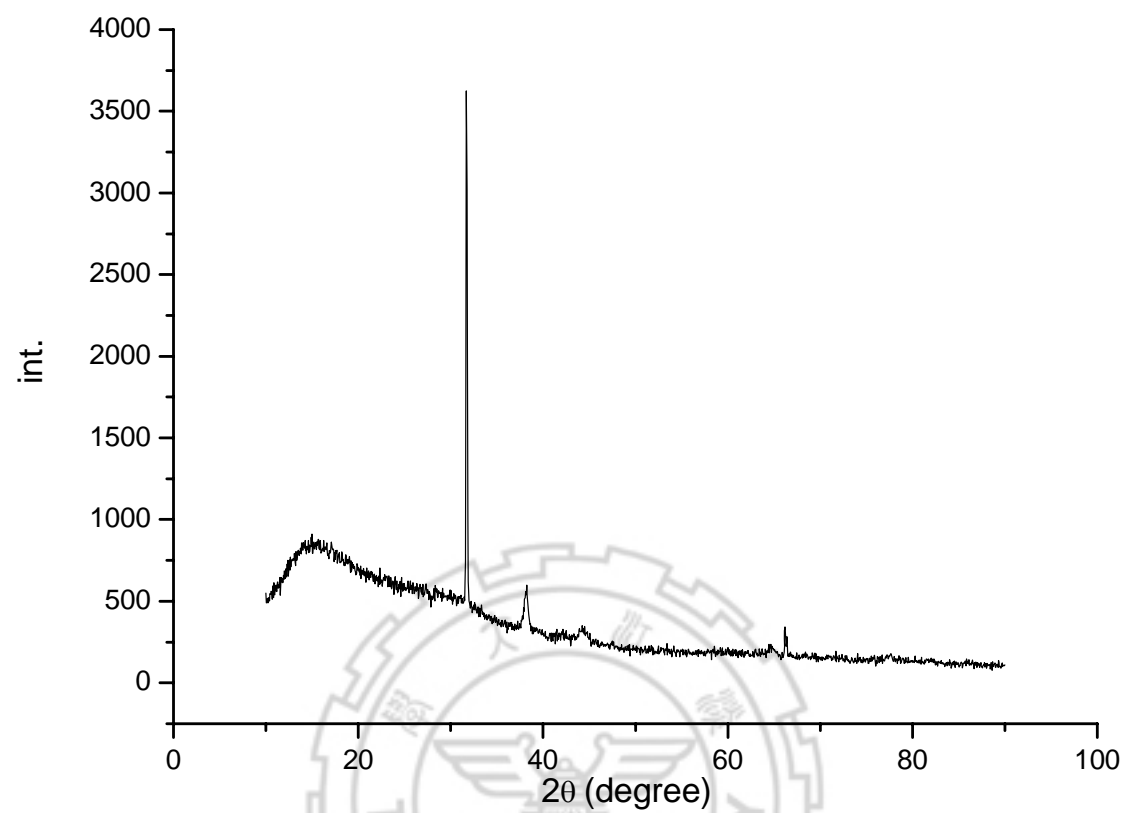


圖 B3、MA64Au-film 之 XRD 圖。

C、紫外光-可見光光譜

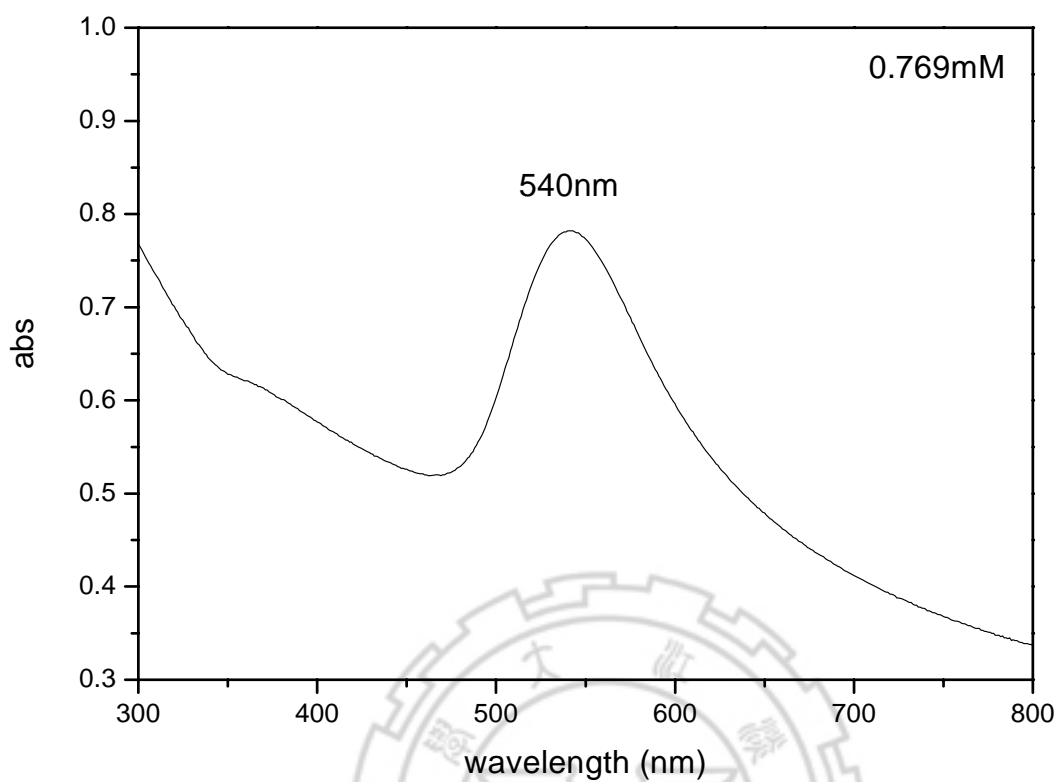


圖 C1、SAAu 之 UV-vis 吸收光譜。

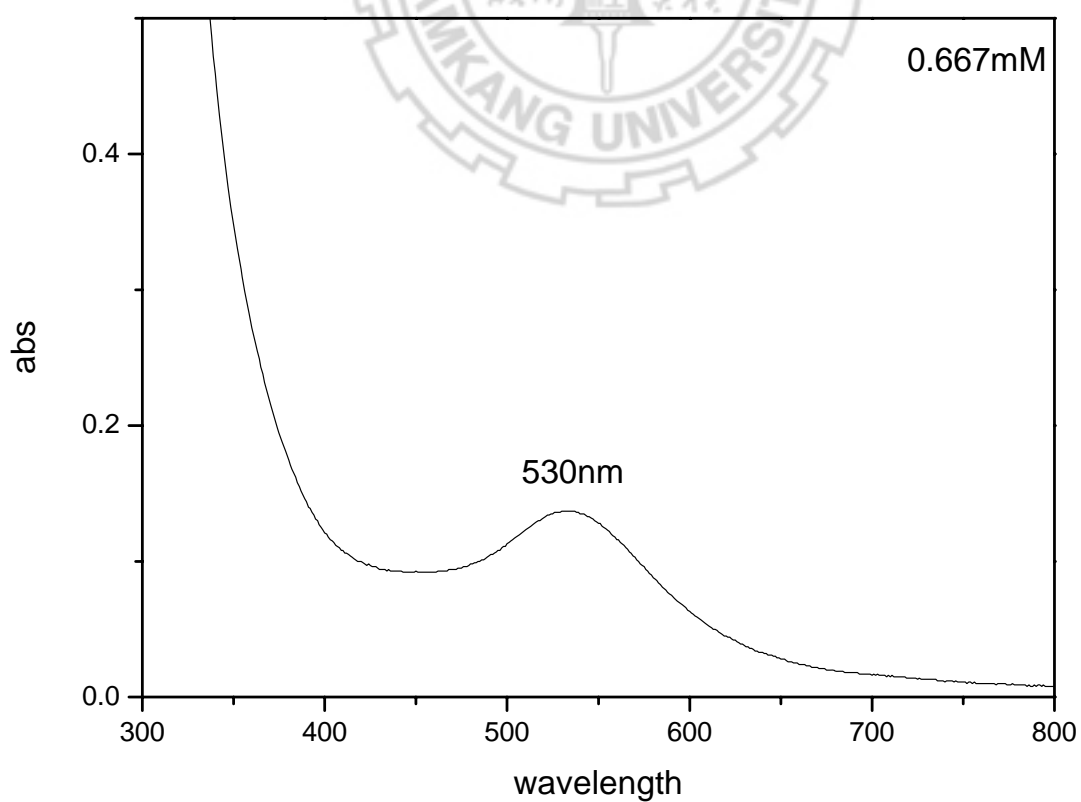


圖 C2、PSA1Au 之 UV-vis 吸收光譜。

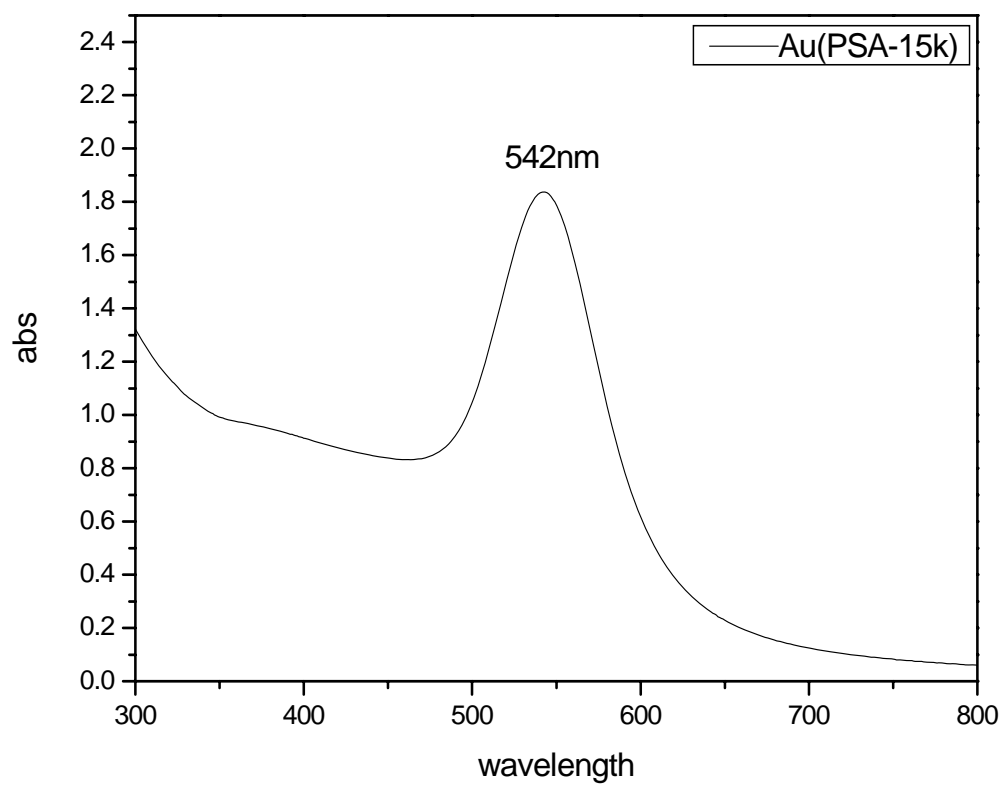


圖 C3、PSA2Au 之 UV-vis 吸收光譜。

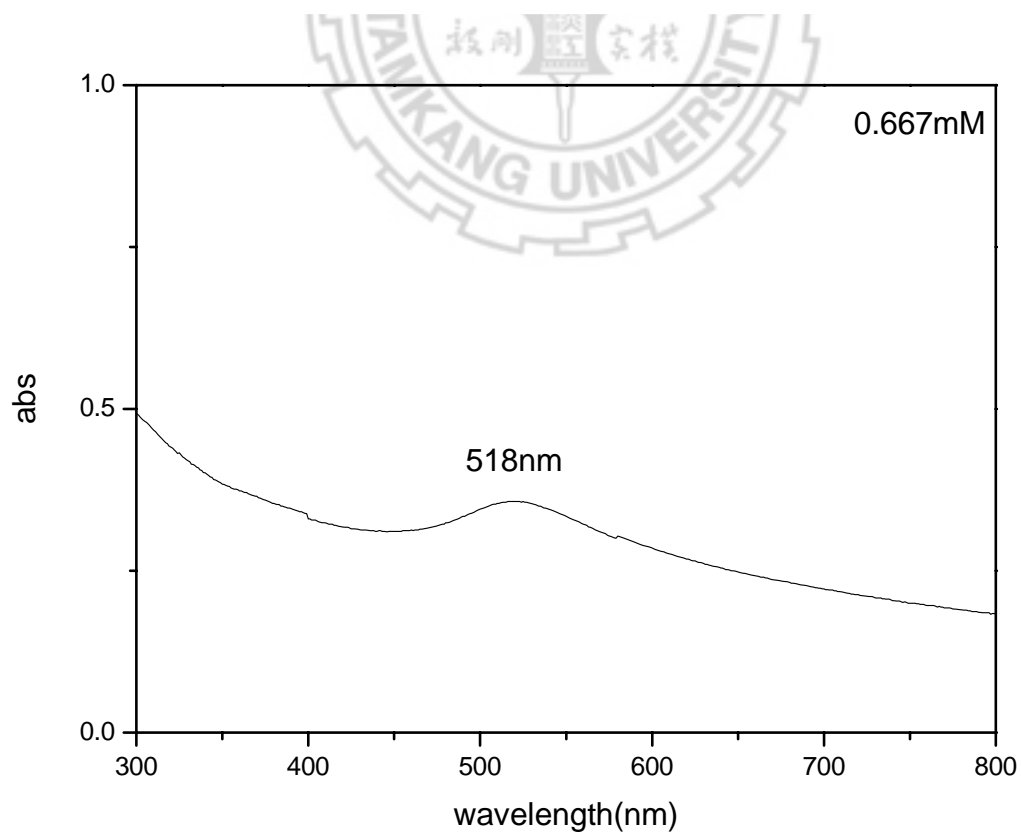


圖 C4、MA82Au 之 UV-vis 吸收光譜。

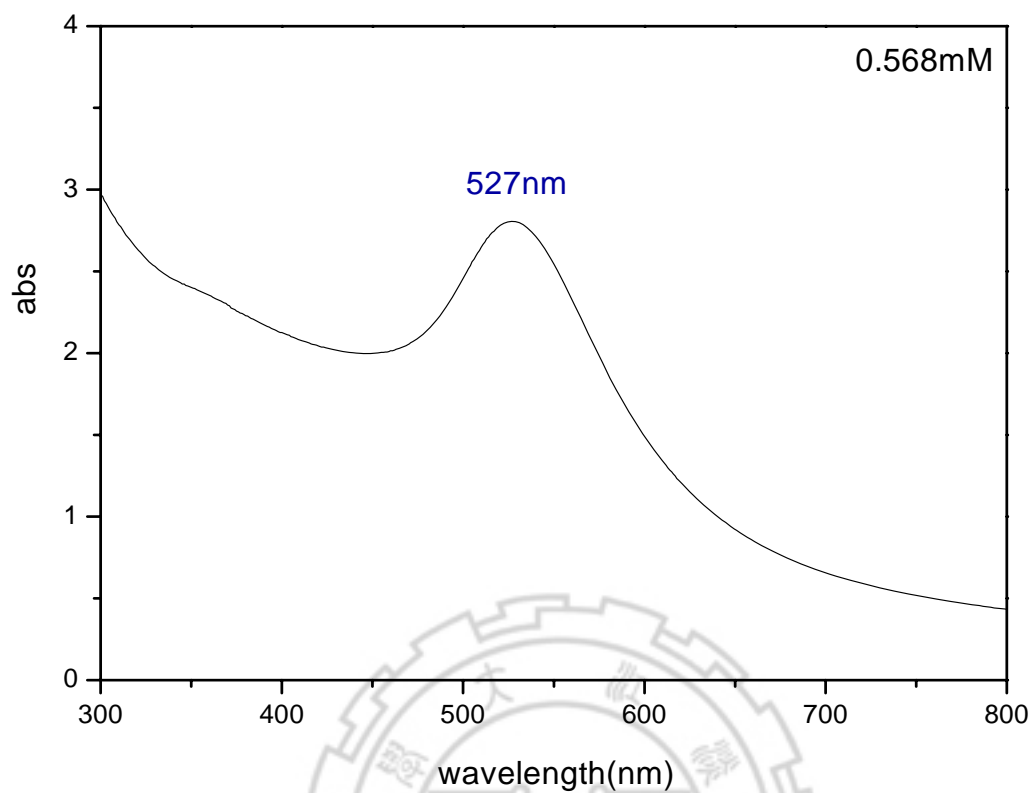


圖 C5、MS82Au 之 UV-vis 吸收光譜。

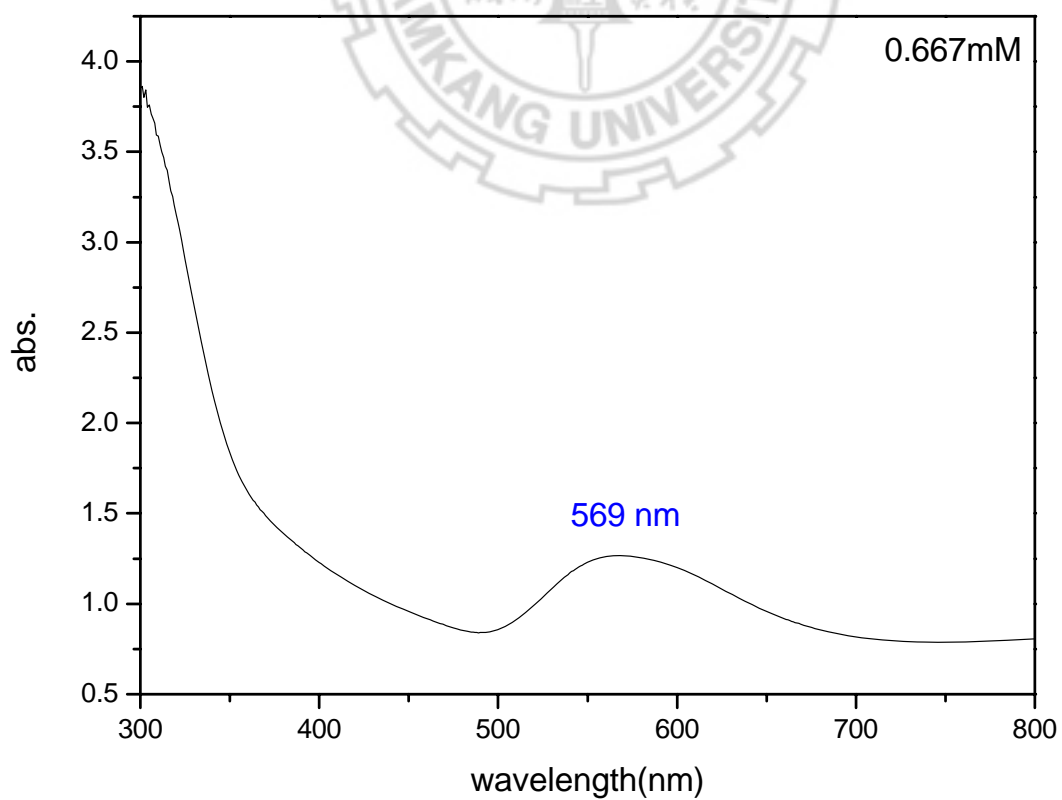


圖 C6、MS46Au 之 UV-vis 吸收光譜。

D、TGA 圖

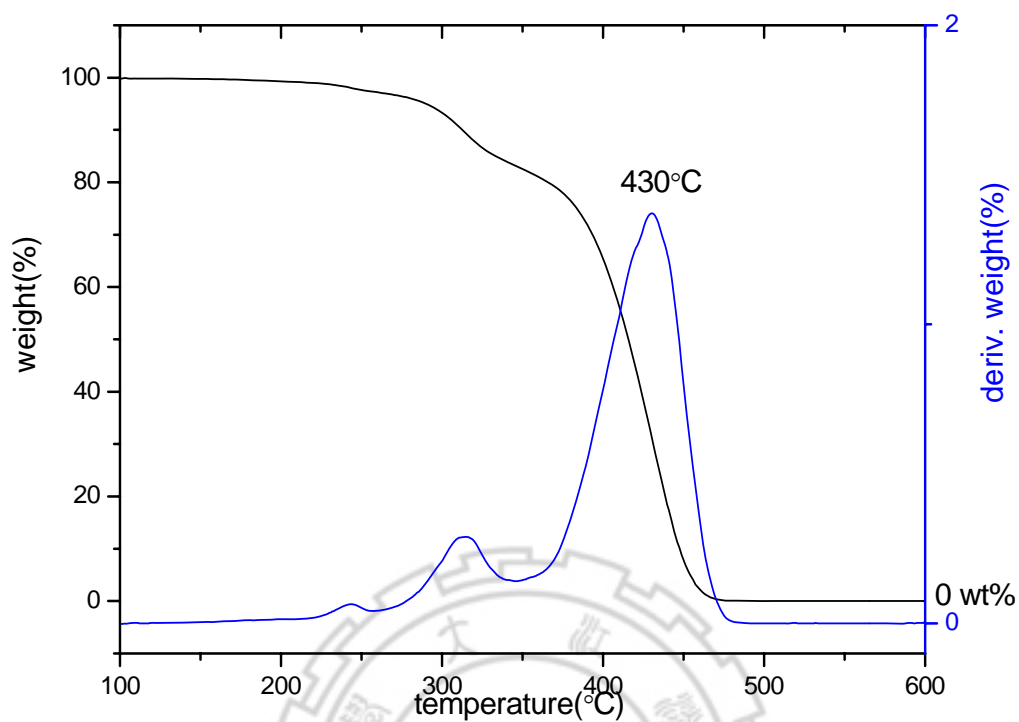


圖 D1、MA82 的 TGA 及其一次微分圖。

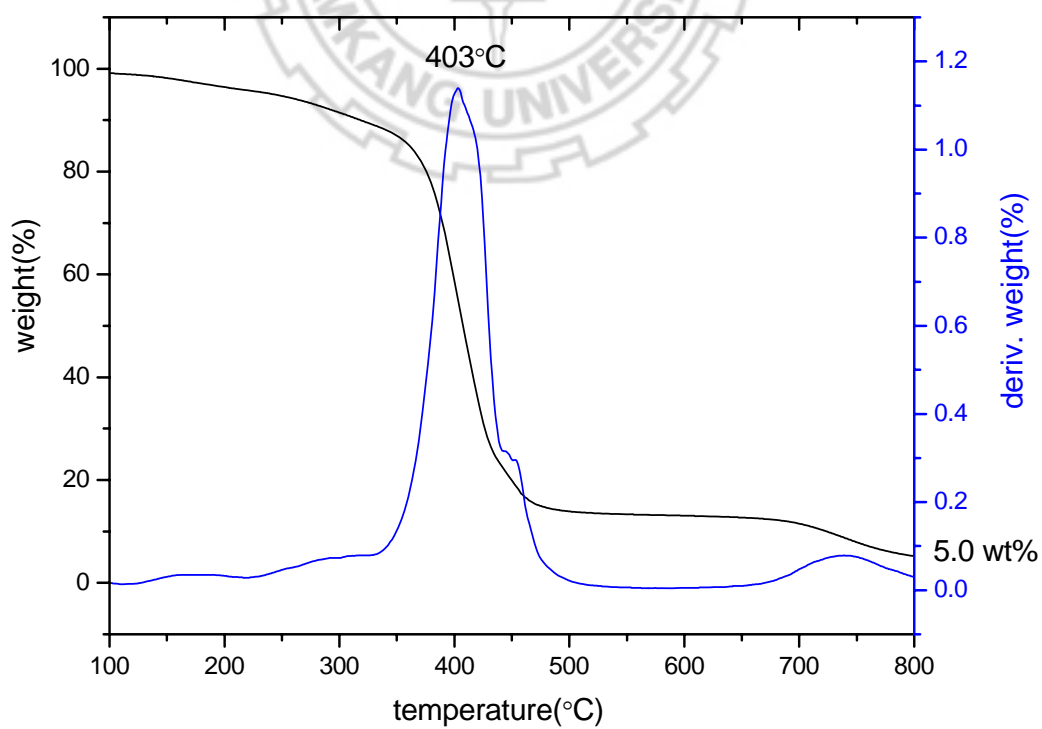


圖 D2、MA82Au 的 TGA 及其一次微分圖。

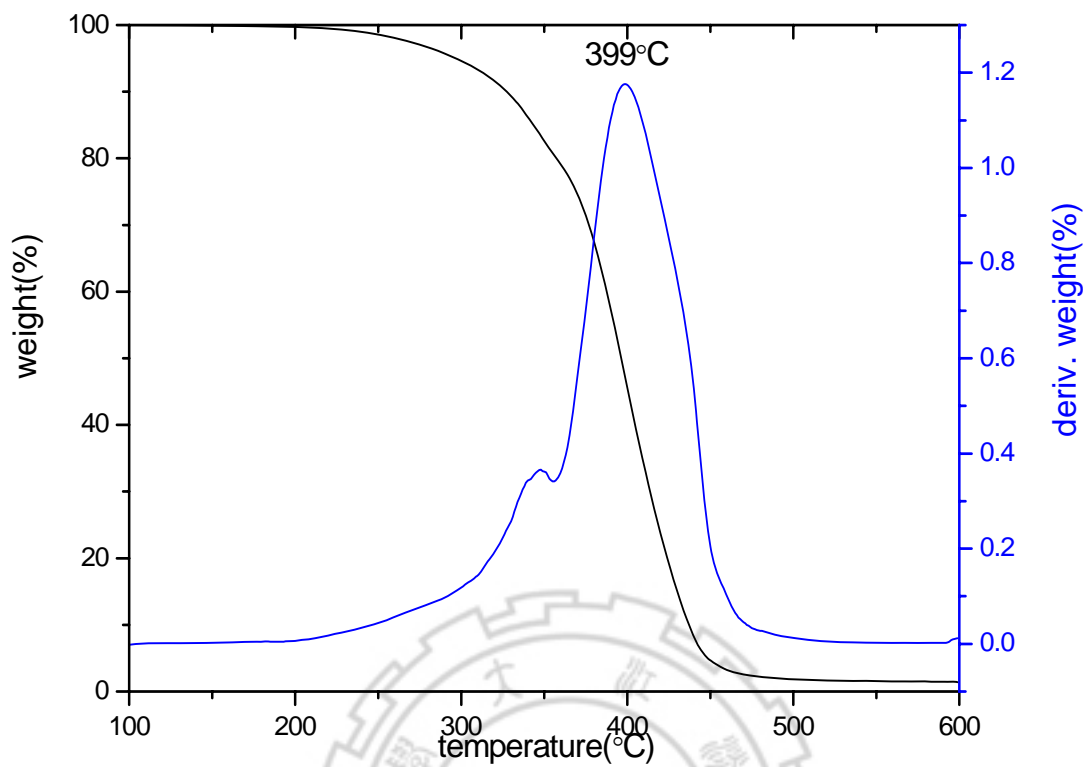


圖 D3、MA64 的 TGA 及其一次微分圖。

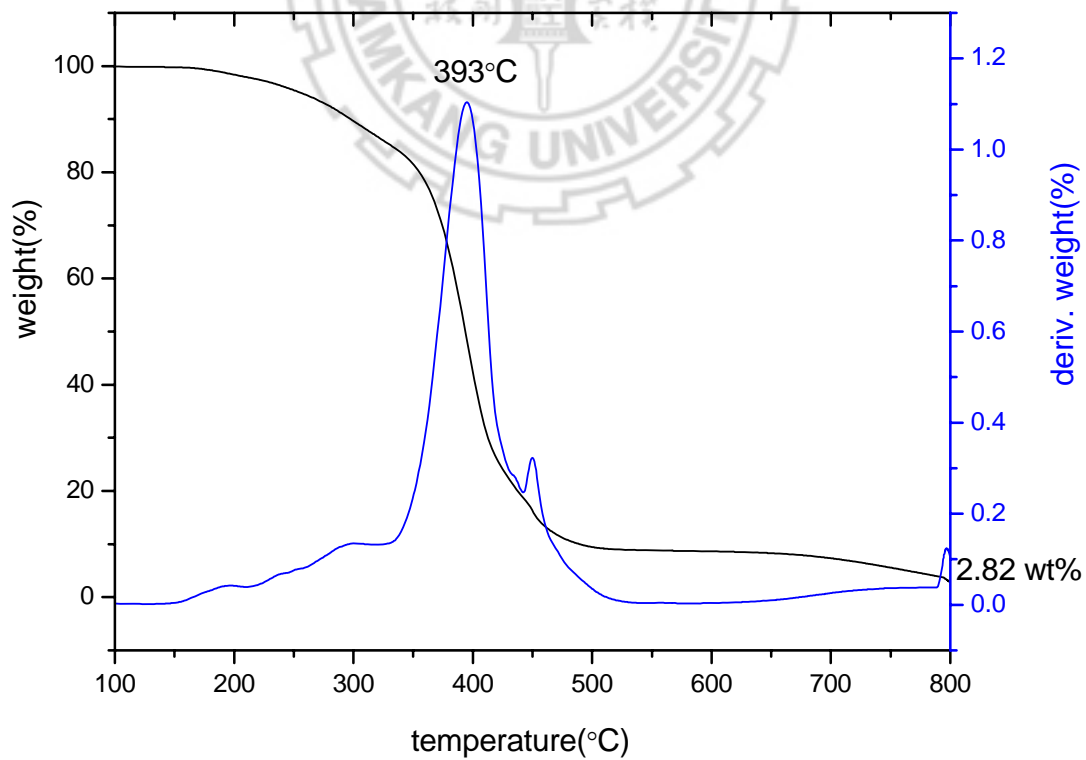


圖 D4、MA64Au 的 TGA 及其一次微分圖。

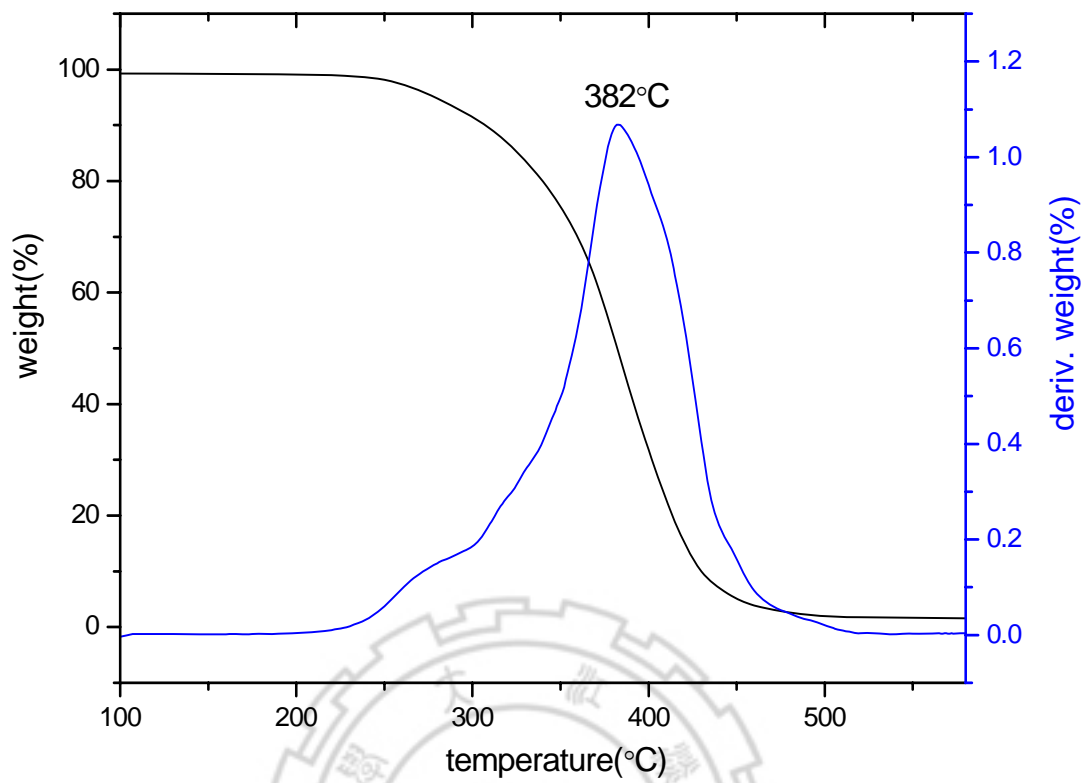


圖 D5、MA46 的 TGA 及其一次微分圖。